

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Valorización y reciclado de Red-Mud: una aproximación a la economía circular

Autor: Daniel Cabeza Montero

Tutor: Carlos Leiva Fernández

Cotutora: Fátima Arroyo Torralvo

**Dep. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2018**



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Valorización y reciclado de Red-Mud: una aproximación a la economía circular

Autor:

Daniel Cabeza Montero

Tutor:

Carlos Leiva Fernández

Cotutora:

Fátima Arroyo Torralvo

Dep. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018

Trabajo Fin de Grado: Valoración y reciclado de Red-Mud: una aproximación a la economía circular

Autor: Daniel Cabeza Montero

Tutor: Carlos Leiva Fernández

Cotutora: Fátima Arroyo Torralvo

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2018

El secretario del Tribunal

RESUMEN

En este proyecto se ha realizado un estudio de valorización de RM, considerado residuo peligroso, con el objetivo de alcanzar una aproximación a la economía circular.

En primer lugar, se ha realizado un análisis de la composición del RM, que contiene cantidades elevadas de tierras raras y de cromo, lo que lo hace residuo peligroso. El RM utilizado procede de una planta de alúmina situada en Alcoa-San Ciprián.

Una vez conocidas las características del RM, se le ha realizado una lixiviación con diferentes agentes lixiviantes y diferentes condiciones de operación, como el tiempo de contacto y la relación líquido/sólido.

La siguiente parte de este trabajo ha sido la fabricación de piezas cerámicas a partir de arcilla y RM. Se ha analizado la influencia de la proporción RM/arcilla, así como la temperatura de cocción. A efectos comparativos las muestras fabricadas se le han medido características, como densidad y resistencia a compresión en las diferentes muestras creadas.

En paralelo, se ha analizado la posibilidad de recuperar las tierras raras del líquido lixiviado mediante precipitación selectiva para una posterior separación.

En este trabajo se ha realizado un estudio de valorización en el que se cierra el ciclo de la economía circular: se ha tratado un residuo, al cual se le han extraído la máxima cantidad de sustancias peligrosas posibles, para utilizarlo como material de construcción, y el lixiviado de ese tratamiento realizado se ha procesado para intentar extraer la mayor cantidad de tierras raras posible.

ABSTRACT

In this project, a study is carried out to assess RM, a hazardous waste, with the aim of achieving an approximation to the circular economy.

In the first place has been realized of the composition of RM, that contains high amounts of rare earths and of chromium, which is dangerous. For the execution of this work, Red Mud was used from an alumina plant located in Alcoa-San Ciprián.

Once the characteristics of the RM are known, has been realized a leaching with different compounds is applied with leaching agent and different operating conditions, such as the contact time and the liquid / solid ratio.

The next part of this work has been the fabrication of ceramic pieces from clay and RM. The influence of the RM / clay ratio as well as the cooking temperature has been analyzed. For comparative purposes, the spiked samples have been measured several characteristics, such as density and compression resistance.

In parallel, has been analyzed the possibility of recover the rare earths of the leaching liquid through precipitation selective for a later separation.

In this work a valuation study has been carried out in which it is closed the cycle of the circular economy: a waste has been treated, which has been extracted the maximum amount of dangerous substances possible, to use it as a construction material, and the leachate of that work has been processed to try to extract as much rare earth as possible.

OBJETIVOS Y ALCANCE

El objetivo último que se ha persiguido en este proyecto es valorizar un residuo de plantas de fabricación de alúmina, el Red Mud, en el marco de una economía circular.

El estudio experimental del proceso de lixiviación se ha realizado en dos fases para conocer las condiciones óptimas, que permitan por un lado extraer la mayor cantidad de tierras raras y por otro conseguir que el lixiviado sea aceptable medioambientalmente, es decir, que tenga la menor cantidad de elementos interferentes.

Por otro lado, se ha estudiado la fabricación de materiales cerámicos para reutilizar todo el residuo producido tras la lixiviación. Para ello se han estudiado las características más importantes de los materiales de construcción como, por ejemplo, la densidad, la resistencia a compresión, la capacidad de absorción de agua o la radioactividad.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	4
ABSTRACT	5
OBJETIVOS Y ALCANCE	6
ÍNDICE GENERAL	7
ÍNDICE DE TABLAS.....	10
ÍNDICE DE FIGURAS.....	13
1. INTRODUCCIÓN	15
1.1 Red Mud.....	15
1.2 Proceso Bayer	16
1.3 Producción de RM.....	18
1.4 Reciclado y usos del RM	19
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	20
2.1 Materiales y métodos ensayos de lixiviación	20
2.1.1 Materiales ensayos de lixiviación	20
2.1.1.1 Caracterización de RM.....	20
2.1.1.2 Reactivos utilizados	22
2.1.1.3 Equipos utilizados	25
2.1.2 Métodos ensayos de lixiviación	27
2.1.3 Procedimiento experimental de los ensayos de lixiviación	29
2.1.4 Recuperación de tierras raras del lixiviado	30
2.2 Materiales, caracterización de materiales y fabricación de probetas	32
2.2.1 Métodos caracterización de materiales.....	32
2.2.1.1 Densidad	32
2.2.1.2 Contenido en humedad	33
2.2.1.3 Capacidad de absorción de agua (porosidad).....	33
2.2.1.4 Resistencia a compresión	34

2.2.1.5	Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	35
2.2.1.6	Ensayo de lixiviación.....	37
2.2.1.7	Ensayo de radioactividad	39
2.2.2	Proceso fabricación de probetas.....	40
2.2.2.1	Dosificación de la pasta cerámica	40
2.2.2.2	Amasado y conformado de piezas	41
2.2.2.3	Secado y sinterización	42
3.	RESULTADOS	45
3.1	Materiales fabricación de probetas	45
3.1.1	Caracterización de RM.....	45
3.1.2	Caracterización de arcilla	46
3.1.3	Termogravimetría	47
3.2	Resultados y discusión de los ensayos de lixiviación	49
3.2.1	Primera fase de lixiviación	50
3.2.2	Segunda fase de lixiviación	56
3.2.3	Ecuaciones de correlación de componentes lixiviados	59
3.2.4	Resultados de los ensayos de precipitación de tierras raras	66
3.3	Resultados de la caracterización de las probetas.....	69
3.3.1	Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	69
3.3.2	Composiciones.....	70
3.3.3	Dimensiones	71
3.3.4	Densidad	72
3.3.5	Absorción de agua	74
3.3.6	Resistencia a compresión	75
3.3.7	Ensayo de lixiviación.....	77
3.3.8	Ensayo de radioactividad	79
3.3.9	Coloración	81
4.	CONCLUSIONES.....	82

4.1	Conclusiones de los ensayos de lixiviación.....	82
4.2	Conclusiones de la caracterización de probetas.....	83
5.	ANEXO.....	84
5.1	Estadísticas de las ecuaciones de correlación de componentes lixiviados.....	84
6	BIBLIOGRAFÍA	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Composición mayoritaria de RM	20
Tabla 2.2. Composición minoritaria de RM	21
Tabla 2.3. Tipos de disolventes eutécticos (Abbot et al, 2007).....	22
Tabla 2.4. Composición del etilenglicol.....	23
Tabla 2.5. Composición del cloruro de colina empleado en este trabajo.....	24
Tabla 2.6. Ensayos de lixiviación realizados en este proyecto	28
Tabla 2.7. Ensayos de precipitación realizados en este proyecto.....	30
Tabla 3.1. Caracterización tipo de residuo del RM	45
Tabla 3.2. Composición minoritaria del RM	49
Tabla 3.3. pH de los lixiviados	50
Tabla 3.4. Recuperación de la lixiviación con agua	51
Tabla 3.5. Recuperación de la lixiviación con H_2SO_4	52
Tabla 3.6. Recuperación de la lixiviación con el compuesto orgánico	53
Tabla 3.7. Recuperación de la lixiviación con NaOH	54
Tabla 3.8. Rendimientos de precipitación de tierras raras	66
Tabla 3.9. Comparación del rendimiento de precipitación de tierras raras	68
Tabla 3.10. Composiciones de las probetas elaboradas	70
Tabla 3.11. Grado de encogimiento de las probetas	71
Tabla 3.12. Resultados ensayos NEN para probetas no tratadas	77
Tabla 3.13. Resultados ensayos NEN para probetas tratadas	78
Tabla 3.14. Valores de actividad máxima y típica recogidos en el informe	79
Tabla 3.15. Valores de actividad de las distintas composiciones.....	79
Tabla 3.16. Índice de actividad para cada composición.....	80
Tabla 5.1. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Arsénico	84
Tabla 5.2. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Arsénico	84
Tabla 5.3. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Arsénico	84

Tabla 5.4. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Cromo	85
Tabla 5.5. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Cromo	85
Tabla 5.6. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Cromo	85
Tabla 5.7. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Cobre	86
Tabla 5.8. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Cobre	86
Tabla 5.9. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Cobre	86
Tabla 5.10. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Manganeseo	87
Tabla 5.11. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Manganeseo	87
Tabla 5.12. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Manganeseo	87
Tabla 5.13. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Molibdeno	88
Tabla 5.14. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Molibdeno	88
Tabla 5.15. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Molibdeno	88
Tabla 5.16. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Plomo.....	89
Tabla 5.17. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Plomo.....	89
Tabla 5.18. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Plomo.....	89
Tabla 5.19. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Titanio.....	90
Tabla 5.20. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Titanio.....	90
Tabla 5.21. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Titanio.....	90
Tabla 5.22. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Vanadio	91
Tabla 5.23. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Vanadio.....	91
Tabla 5.24. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Vanadio.....	91
Tabla 5.25. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Zinc	92

Tabla 5.26. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Zinc	92
Tabla 5.27. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Zinc	92
Tabla 5.28. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Cerio	93
Tabla 5.29. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Cerio	93
Tabla 5.30. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Cerio	93
Tabla 5.31. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Lantano	94
Tabla 5.32. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Lantano.....	94
Tabla 5.33. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Lantano.....	94
Tabla 5.34. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Torio.....	95
Tabla 5.35. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Torio	95
Tabla 5.36. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Torio	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Almacenamiento de RM.....	15
Figura 1.2. Esquema ciclo Bayer.....	16
Figura 1.3. Producción mundial de alúmina.....	18
Figura 2.1. Estado del RM inicial	21
Figura 2.2. Balanza	25
Figura 2.3. Volteador.....	25
Figura 2.4. Equipo de filtración	26
Figura 2.5. pH-metro	26
Figura 2.6. Centrifugadora	26
Figura 2.7. Sistema de agitación y control de temperatura empleado en los ensayos de lixiviación.....	31
Figura 2.8. Máquina de compresión	35
Figura 2.9. Equipo utilizado para el ensayo DSC	35
Figura 2.10. Esquema del equipo DSC utilizado.....	36
Figura 2.11. Ensayo NEN 7345	39
Figura 2.12. Probetas cilíndricas	40
Figura 2.13. Secado de probetas en estufa a 105°C.....	42
Figura 2.14. Horno empleado para la cocción	43
Figura 2.15. Programas de calentamiento ensayados	44
Figura 3.1. Termogravimetría de RM y arcilla.....	48
Figura 3.2. Comparativa de la primera fase de lixiviación de los elementos más relevantes estudiados en este proyecto.....	55
Figura 3.3. Rendimientos de todos los elementos lixiviados en función del tiempo.....	58
Figura 3.4. Modelos gráficos que representan el porcentaje de lixiviación frente al tiempo de contacto y la relación L/S de todos los elementos estudiados	61
Figura 3.5. Rendimiento de precipitación de Cerio.....	66
Figura 3.6. Rendimiento de precipitación de Lantano	67

Figura 3.7. Rendimiento de precipitación de Torio.....	67
Figura 3.8. Rendimiento de precipitación de Aluminio.....	67
Figura 3.9. Energía absorbida por el RM en función de la temperatura.....	69
Figura 3.10. Probetas clasificadas por composición	71
Figura 3.11. Densidad de las probetas según su temperatura y composición	72
Figura 3.12. Porosidad de las probetas según su temperatura y composición	74
Figura 3.13. Resistencia a compresión según su temperatura y composición	75
Figura 3.14. Probetas cocidas con diferente composición	81

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Red Mud

En primer lugar, es importante definir de dónde proviene el RM utilizado en este proyecto.

El RM (figura 1.1) es un residuo peligroso que se produce durante el proceso Bayer para la producción de alúmina [1]. Es el producto insoluble que queda después de la digestión de la bauxita con hidróxido de sodio a temperatura y presión elevadas. Es una mezcla de compuestos originalmente presente en el mineral original, la bauxita y los compuestos formados o introducidos en el ciclo de Bayer.

El RM debe considerarse como un grupo de materiales que tienen las siguientes características:

- Se trata de suspensiones de agua y altamente alcalinas.
- Está compuesto principalmente de óxidos de hierro y tiene una variedad de elementos y fases mineralógicas.
- Presenta una distribución relativamente alta de tamaño de partícula específica, superficie fina.



Figura 1.1. Almacenamiento de RM

1.2 Proceso Bayer

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, el RM se produce durante el proceso Bayer, que se va a explicar a continuación.

El proceso Bayer fue desarrollado y patentado por Karl Josef Bayer, en 1888, y consiste en extraer los hidróxidos de aluminio de las bauxitas y obtener alúmina, que finalmente puede fundirse y proporcionar aluminio. Dependiendo de la calidad del mineral, se necesitan entre 1,9 y 3,6 toneladas de bauxita para producir 1 tonelada de alúmina. Es un proceso cíclico que incluye cuatro pasos: digestión, clarificación, precipitación y calcinación. En la figura 1.2 se puede ver el ciclo Bayer.

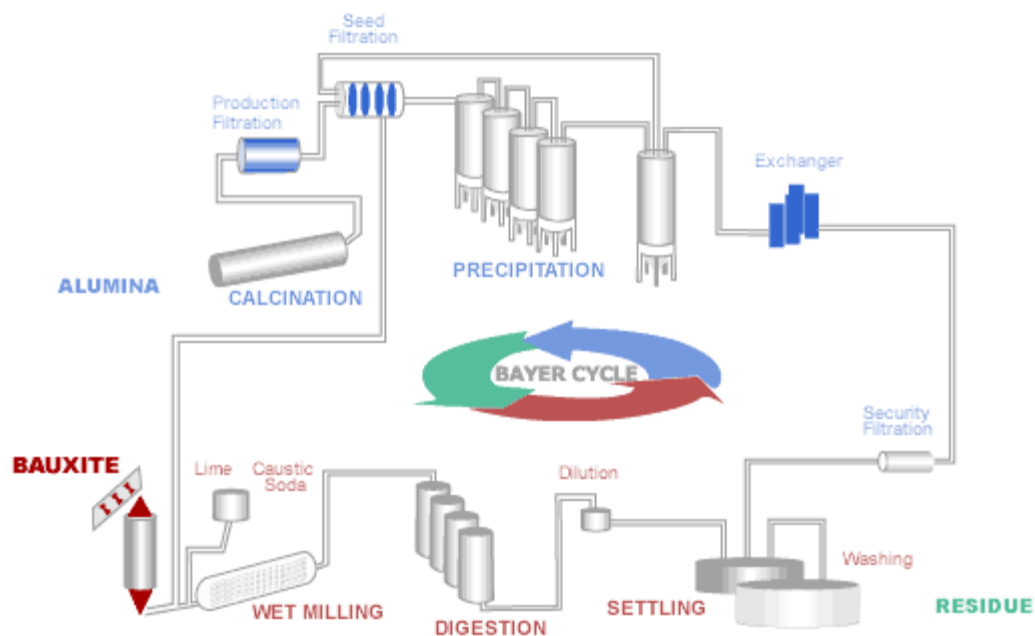
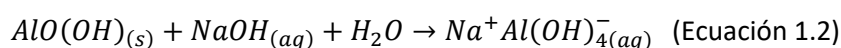
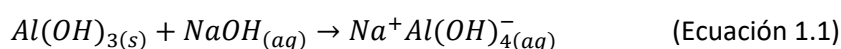
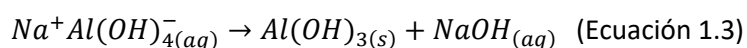


Figura 1.2. Esquema ciclo Bayer

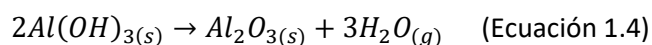
- Digestión. En el primer paso, la bauxita se muele, se mantiene en suspensión con una solución acuosa de sosa cáustica (NaOH). A continuación, se bombea a los digestores (tanques a alta presión). Las condiciones específicas dependen de la calidad de la bauxita utilizada. El NaOH reacciona con los minerales aluminosos de bauxita para formar una solución saturada de aluminato de sodio e impurezas insolubles (RM), permanece en suspensión y se separan en el paso de aclarado. Las reacciones 1.1 y 1.2 describen esta etapa:



- Aclarado. Después de la digestión, la mezcla se hace pasar a través de una serie de tanques de purga, donde la solución se evapora a presión atmosférica. La solución clarificada se enfría aún más en intercambiadores de calor, mejorando el grado de sobresaturación de alúmina disuelta, y se bombea a precipitadores.
- Precipitación. El siguiente paso en el proceso es separar el RM insoluble de la solución de aluminato de sodio. Para ello se añaden elevadas cantidades de cristales de hidróxido de aluminio a la solución en los precipitadores para acelerar la separación del cristal. Los cristales de hidróxido de aluminio de un cierto tamaño se filtran y se lavan para eliminar la solución o cáustico arrastrado. En esta etapa la reacción 1.3 tiene lugar:



- Calcinación. Los aglomerados de hidróxido de aluminio se calcinan en hornos rotativos o de lecho fluidizado a temperaturas superiores a 960 ° C. El agua se elimina, dejando alúmina comercialmente pura. La reacción 1.4 describe este paso:



1.3 Producción de RM

La producción de RM viene ligada con la producción de alúmina procesada con el ciclo de Bayer. En la figura 1.3 se puede apreciar un mapa mundial con la producción del 2018 [2].

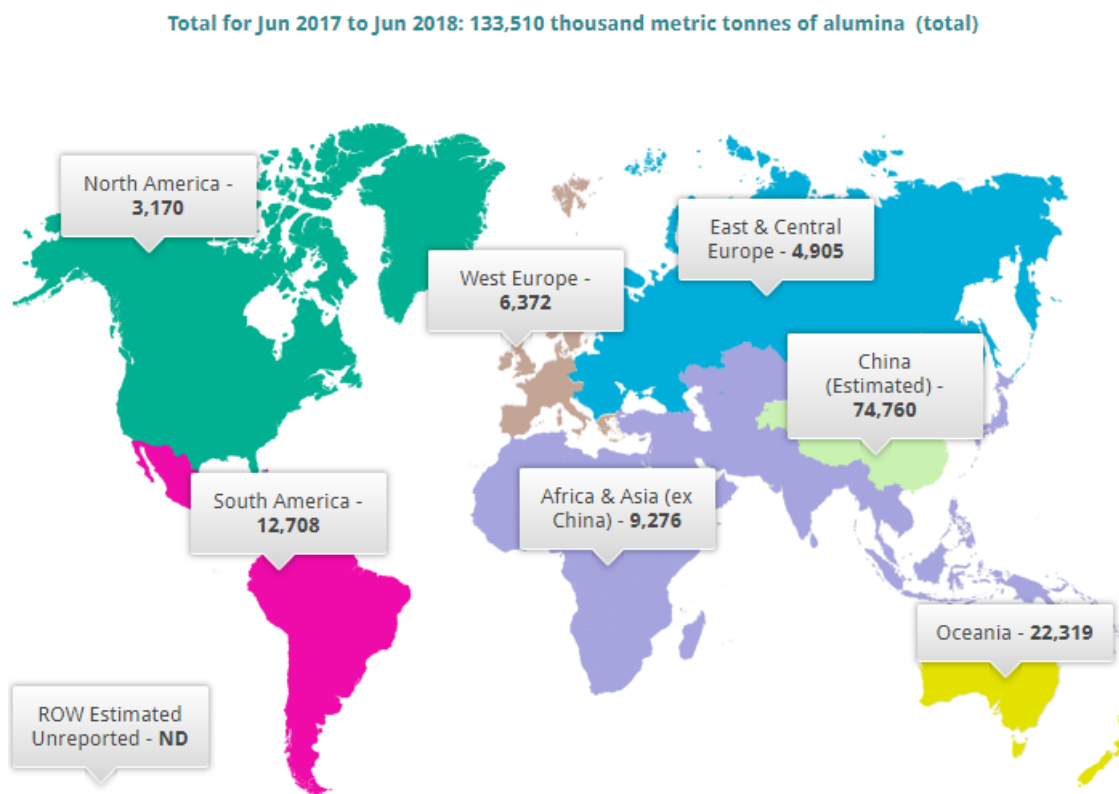


Figura 1.3. Producción mundial de alúmina

(Ref: <http://www.world-aluminium.org/statistics/>)

La producción anual de alúmina ha sido de aproximadamente 130 millones de toneladas en el último año, lo que resultó la generación de aproximadamente 165 millones de toneladas de residuo de bauxita.

1.4 Reciclado y usos del RM

Hay diversos estudios que describen las potenciales aplicaciones del RM, de las que destacan [3]:

- Fabricación de cemento, uso en hormigón como material cementoso suplementario. De 500.000 a 1.500.000 de toneladas de RM se emplean en esta línea de valorización.
- Recuperación de materias primas de algunos componentes presentes en el residuo: como por ejemplo hierro, titanio, acero y elementos de tierras raras. De 400.000 a 1.500.000 de toneladas.
- Tapado de terraplenes, caminos y mejora del suelo. De 200.000 a 500.000 toneladas.
- Uso del residuo de bauxita como componente en materiales de construcción (ladrillos, tejas, cerámica, etc.). De 100.000 a 300.000 toneladas.
- Otros (refractario, adsorbente, catalizador, etc.). Unas 100.000 toneladas.

En este proyecto se ha centrado en la valorización del RM como materia prima para fabricar materiales de construcción, en concreto como ladrillo. Dicha valoración del residuo sería beneficiosa en tres aspectos: por un lado, la producción a granel de materiales de construcción podría reducir el problema de gestión de este tipo de residuo y, por otro lado, el RM se considerará como materia prima, se le dará un valor añadido y los aspectos económicos relacionados con la realización industrial serían más favorables. Finalmente, esta solución podría emplearse en la mayoría de los países y puede considerarse, por lo tanto, como fácil de implementar y universalmente aplicable.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales y métodos ensayos de lixiviación

2.1.1 Materiales ensayos de lixiviación

A continuación, se presentan los materiales empleados en el transcurso de los ensayos de lixiviación.

2.1.1.1 Caracterización de RM

Como ya se ha dicho; el RM empleado en este estudio es un residuo peligroso procedente del refinado de aluminio. El RM utilizado proviene de industrias en Galicia.

La determinación de la composición química se ha realizado mediante difracción de rayos X. En la tabla 2.1 y en la tabla 2.2 se muestran la composición de RM mayoritaria y minoritaria, respectivamente. En la figura 1 se muestra la forma inicial de RM.

Presenta un alto contenido de algunos metales pesados como Cr, Ba y V, y otros componentes, como Th, que podrían producir algunos problemas radiológicos.

Componente	%	Componente	%
SiO ₂	4,87	Na ₂ O	3,45
Al ₂ O ₃	18,08	K ₂ O	0,07
Fe ₂ O ₃	50,89	TiO ₂	9,33
MnO	0,07	P ₂ O ₅	0,45
MgO	0,07	SO ₃	N.D.
CaO	1,13	PC	10,26

Tabla 2.1. Composición mayoritaria de RM

Componente	ppm	Componente	ppm	Componente	ppm
Ag	N.D.	La	112,6	Ta	7,0
As	63,9	Mn	276,4	Te	N.D.
Ba	193,7	Mo	12,3	Th	121,8
Bi	N.C.	Nb	161,2	Ti	N.D.
Br	4,0	Nd	84,1	U	13,0
Ca	N.D.	Ni	17,3	V	1169
Ce	259,0	P	1210	W	48,2
Co	N.D.	Pb	62,0	Y	115,8
Cr	1818	Rb	N.D.	lb	N.D.
Cs	N.D.	Sb	5,6	Zn	46,0
Cu	74,9	Sc	57,9	Zr	2117
Ga	73,4	Se	2,9	Cl	N.C.
Ge	N.D.	Sm	N.D.	F	2118
Hf	20,2	Sn	9,3	Hg	N.D.
In	14,7	Sr	93,9	S	514

Tabla 2.2. Composición minoritaria de RM

*ppm = mg/L



Figura 2.1. Estado del RM inicial

2.1.1.2 Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados han sido agua, ácido sulfúrico, hidróxido sódico y un compuesto orgánico fabricado a partir de etilenglicol y cloruro de colina.

El compuesto orgánico es un solvente del tipo conocido como DES (“Deep Eutectic Solvents”). Este tipo de solvente está formado por una mezcla eutéctica de ácidos y bases de “Lewis” o “Brönsted” que pueden contener una variedad de especies aniónicas y/o catiónicas. Incorporan uno o más compuestos en forma de mezcla, para dar a un eutéctico con un punto de fusión mucho más bajo que cualquiera de los componentes individuales **(Smith et al, 2014) [4]**.

Un ácido de Lewis es una especie química que contiene una órbita vacía que es capaz de aceptar un par de electrones de una base de Lewis para formar un aducto (producto AB formado por la unión directa de dos moléculas A y B, sin que se produzcan cambios estructurales, en su topología, en las porciones A y B) de Lewis. Una base de Lewis, entonces, es cualquier especie que tiene una órbita llena que contiene un par de electrones que no está involucrado en la unión, pero puede formar un enlace dativo con un ácido de Lewis para formar un aducto de Lewis **(McNaught y Wilkinson, 2006) [5]**.

La primera generación de disolventes eutécticos se basaba en mezclas de sales de amonio cuaternario con donantes de enlaces de hidrógeno, como aminas y ácidos carboxílicos. Existen cuatro tipos de disolventes eutécticos **(Abbot et al, 2007) [6]**:

Tipo 1	Sal de amonio cuaternario y cloruro metálico
Tipo 2	Sal de amonio cuaternario y cloruro metálico hidratado
Tipo 3	Sal de amonio cuaternario y donante de enlace de hidrógeno
Tipo 4	Hidrato de cloruro metálico y donador de enlace de hidrógeno

Tabla 2.3. Tipos de disolventes eutécticos (Abbot et al, 2007)

Los DES tienen una presión de vapor muy baja y una viscosidad relativamente elevada. Los DESs poseen densidades favorablemente bajas y pueden ser líquidos en un amplio rango de temperaturas, llegando a alrededor de -50 °C para algunos DESs **(García et al, 2015) [7]**. Los DES

son baratos de fabricar, poco tóxicos y biodegradables. Por lo tanto, los DES pueden ser usados como solventes seguros, eficientes, simples y de bajo costo. Hasta la fecha, se han estudiado numerosas aplicaciones para los DES. Variando los componentes del DES y sus proporciones molares, se pueden producir nuevos DES.

Algunas de las primeras aplicaciones de los DES son el electro refinado de metales utilizando DES como electrolitos, o la producción y purificación del biodiesel. Los DES también han sido estudiados por su potencial uso como solventes más sostenibles ambientalmente para extraer oro y otros metales preciosos (Abbot et al, 2007; Miller, 2010; Jenkin et al, 2016) [8].

Los reactivos utilizados para la realización del DES son:

Etilenglicol

El etilenglicol usado es una sustancia de la compañía PanReac AppliChem. Cuyas características son las siguientes:

Sustancia	Etilenglicol
Fórmula molecular	CH ₂ OHCH ₂ OH
Masa molecular	62,07 g/mol
Pureza	99,5%
Densidad	1,113-1,115 kg/m ³

Tabla 2.4. Composición del etilenglicol

Cloruro de colina

El cloruro de colina usado es también una sustancia de la misma compañía que el etilenglicol, PanReac AppliChem.

Sustancia	Cloruro de colina
Fórmula molecular	$C_5H_{14}ClNO$
Masa molecular	139,63 g/mol
Pureza	≥98%
Solubilidad	Soluble en agua

Tabla 2.5. Composición del cloruro de colina empleado en este trabajo

2.1.1.3 Equipos utilizados

Los equipos que se han utilizado en los ensayos han sido: balanza (precisión $\pm 0,01$ g), un volteador para mantener en contacto íntimo el RM con el agente lixiviante, un equipo de filtración para la separación del lixiviado y un pH-metro para medir el pH de cada lixiviación. En algunos casos cuando la filtración a vacío no ha sido eficiente se ha utilizado una centrifugadora para hacer precipitar las partículas más grandes y así conseguir una mayor eficiencia en la filtración. En las figuras 2.2 – 2.6 se muestra los equipos utilizados.



Figura 2.2. Balanza



Figura 2.3. Volteador



Figura 2.4. Equipo de filtración



Figura 2.5. pH-metro



Figura 2.6. Centrifugadora

2.1.2 Métodos ensayos de lixiviación

Los ensayos realizados en este proyecto han tenido como objetivo conseguir que el RM una vez tratado deje de ser un residuo peligroso y por otra parte conseguir una extracción de Lantano, y Cerio.

Los ensayos de lixiviación se han dividido en dos fases, la primera fase se lleva a cabo para seleccionar el agente lixivante que permite una mayor extracción de los componentes citados anteriormente; y en una segunda fase se variaron las condiciones de la lixiviación: el tiempo en contacto y la relación líquido/sólido para comprobar su influencia sobre el rendimiento de lixiviación de los elementos anteriormente citados.

En la primera fase se realizaron los ensayos de lixiviación con agua, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio y DES a temperatura ambiente, con una relación líquido/sólido de 10 y el tiempo de contacto fue de 24 horas.

En la segunda fase se realizaron los ensayos de lixiviación con ácido sulfúrico 2 M, que es la solución lixivante que mejor rendimiento de extracción consiguió. Se varió el tiempo de lixiviación desde 1 hora hasta 24 horas y la relación L/S (desde 2 a 10).

En la tabla 2.6 se resumen las condiciones de los ensayos realizados en el proyecto.

Fase	Reactivos	Concentración	Temperatura	Tiempo (h)	Relación L/S
1ª Fase	Agua	-	Ambiente	24	10
	Ácido sulfúrico	0,5 M	Ambiente	24	10
	Ácido sulfúrico	1 M	Ambiente	24	10
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	24	10
	Hidróxido sódico	0,5 M	Ambiente	24	10
	Hidróxido sódico	1 M	Ambiente	24	10
	Hidróxido sódico	2 M	Ambiente	24	10
	DES	5 %p	Ambiente	24	10
	DES	15 %p	Ambiente	24	10
	DES	25 %p	Ambiente	24	10
2ª Fase	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	1	10
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	2	10
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	6	10
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	1	5
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	2	5
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	6	5
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	24	5
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	1	2
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	2	2
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	6	2
	Ácido sulfúrico	2 M	Ambiente	24	2

Tabla 2.6. Ensayos de lixiviación realizados en este proyecto

2.1.3 Procedimiento experimental de los ensayos de lixiviación

El procedimiento seguido para la realización de los ensayos es el siguiente:

- 1) Se han preparado las soluciones lixiviantes (agua, ácido sulfúrico, hidróxido sódico y DES).
- 2) Se ha pesado el RM:

En la primera fase en la cual la relación líquido/sólido es 10 los ensayos se han hecho con 7 gramos de RM y 70 gramos de agente lixiviante.

En la segunda fase, la relación líquido/sólido se ha variado y el peso de RM utilizado también, cuando L/S es 10 se utiliza 10 gramos de RM, con L/S igual a 5 se ha utilizado 15 gramos de RM y cuando L/S es 2 se ha utilizado 25 gramos de RM. Esto se ha hecho para que en la filtración se tenga una determinada cantidad de líquido para poder filtrar de manera eficiente. Las cantidades se han introducido en un bote con tapa para más tarde introducirlos en el volteador.

- 3) Se ha pesado la cantidad de agente lixiviante correspondiente a cada ensayo.
- 4) Se han introducido todas las muestras en el volteador el tiempo correspondiente a cada ensayo.
- 5) Una vez alcanzado el tiempo en el volteador, para facilitar la filtración se ha dejado decantar aproximadamente entre una hora y 24 horas. Tras la decantación se ha filtrado cada ensayo para obtener el lixiviado. La filtración se ha realizado a vacío con filtros de acetato de celulosa de 0,45 micras, excepto el ácido sulfúrico 2 M que se ha realizado con filtro de fibra de vidrio de 1,2 micras.
- 6) Se ha medido el pH del lixiviado obtenido. Se debe mantener el pH ácido para conseguir una menor precipitación, para ello a los lixiviados con pH básico se han preservado añadiendo ácido nítrico hasta pH en torno a 1.
- 7) Para terminar, se han enviado los lixiviados a analizar su composición.

2.1.4 Recuperación de tierras raras del lixiviado

Una vez que se han seleccionado las condiciones más adecuadas para extraer la mayor cantidad de tierras raras posibles del RM.

Con el RM tratado se han fabricado las probetas, y con el lixiviado se va a ensayar un tratamiento específico de precipitación para recuperar la mayor cantidad de tierras raras posible.

Para realizar este estudio en este proyecto se ha apoyado en el método descrito por **B. Alexandre, N. Gérain, A. Van Lierde [9]**. En este artículo al lixiviado se le ha añadido sulfato sódico (Na_2SO_4), carbonato sódico (Na_2CO_3) e hidróxido sódico (NaOH). Los ensayos que se han realizado en este estudio se llevan a cabo a diferente temperatura, con diferente cantidad de reactivo y variando el tiempo de contacto, en la tabla 2.7 se han representado los diferentes ensayos de precipitación.

Reactivo	Cantidad (g)	Temperatura	Tiempo (h)
Blanco	-	Ambiente	24 volteador
Na_2CO_3	2	Ambiente	24 volteador
Na_2CO_3	4	Ambiente	24 volteador
Na_2SO_4	2	Ambiente	24 volteador
NaOH	2	Ambiente	24 volteador
Na_2CO_3	2	70 °C	6 agitador + 18 estufa
Na_2CO_3	4	70 °C	6 agitador + 18 estufa
Na_2SO_4	2	70 °C	6 agitador + 18 estufa
NaOH	2	70 °C	6 agitador + 18 estufa

Tabla 2.7. Ensayos de precipitación realizados en este proyecto

El agitador empleado se puede observar en la figura 2.7.



Figura 2.7. Sistema de agitación y control de temperatura empleado en los ensayos de lixiviación

2.2 Materiales, caracterización de materiales y fabricación de probetas

2.2.1 Métodos caracterización de materiales

2.2.1.1 Densidad

La densidad es una propiedad básica que hay que conocer de los materiales cerámicos que se pretenden utilizar como elementos de construcción, ya que pueden afectar a propiedades tales como la propia resistencia a compresión.

Se calcula la densidad del material a partir de la ecuación 2.1:

$$\rho = W/V \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Siendo,

ρ : densidad (kg/m³).

W : peso del material cocido (kg).

V : volumen de la muestra (m³).

Los materiales necesarios para la determinación de la densidad son los siguientes:

- Pie de rey.
- Balanza con la suficiente capacidad y sensibilidad para pesar la muestra con una precisión de al menos 1% del peso de dicha muestra.
- Horno de secado.
- El peso ha sido obtenido por pesada en la balanza tras el proceso de secado y cocción.

Para la realización de estos ensayos se han utilizado moldes para muestras cilíndricas de 35 mm de diámetro y 40 mm de altura. Sin embargo, como es de esperar, algunas probetas han experimentado pequeñas variaciones de tamaño tras el desmolde y la cocción y para obtener resultados más exactos, han sido medidas una por una sus dimensiones con el pie de rey.

2.2.1.2 Contenido en humedad

La medida de humedad de las distintas composiciones se ha realizado según el procedimiento descrito en la normativa española **UNE-EN 12859 [20]**.

De este modo, primero se realizará una pesada previa de la probeta, obteniendo así su peso total en condiciones ambientales (M_1). Seguidamente se introduce la probeta en un horno hasta peso constante (unos 7 días) a 105 °C. A dicha temperatura se produce la evaporación de agua libre en la muestra. Transcurrido ese tiempo, se procede a una nueva pesada (M_2).

El contenido en humedad (W) se expresa en tanto por ciento de masa M_1 , mediante la ecuación 2.2:

$$W = \frac{(M_1 - M_2)}{M_2} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

2.2.1.3 Capacidad de absorción de agua (porosidad)

Para la determinación de la capacidad de absorción de agua (porosidad, ϵ) se ha utilizado el método descrito en la normativa española **UNE-67027 [21]**.

Consiste en medir la masa de la probeta antes y después de su inmersión en agua hasta que alcanza peso constante.

Las probetas se desecan en una estufa a 100 °C hasta masa constante y se pesa obteniendo el valor M_1 . A las 24 horas de comenzar la inmersión, se sacan del agua las probetas, se secan con un paño húmedo y se pesan, M_2 .

La capacidad de absorción de agua se expresa en tanto por ciento a través de la siguiente ecuación 2.3:

$$\epsilon = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

2.2.1.4 Resistencia a compresión

Los ensayos de resistencia a compresión (R_c) de las muestras se han realizado con probetas cilíndricas, cada una con diferente superficie de contacto debido a su deformación en el proceso de fabricación.

La máquina de compresión (figura 2.8) empleada es capaz de ejercer una fuerza proporcional a las resistencias que se van a medir, disponiendo de dos células de carga: una de 5000 kg para cargas pequeñas y otra de 50000 kg para cargas más grandes. Para la célula de carga de 5000 kg la carga mínima es de 10 kg. El equipo posee, además un dispositivo automático para la regulación de la velocidad de carga y desplazamiento.

La resistencia a compresión se ha medido según el procedimiento indicado en la norma **UNE-EN 772-1 [22]**.

Esta norma establece que las probetas después de su preparación, si fuera necesaria, se colocan en el centro del plato de una prensa a compresión.

Se aplica una carga uniformemente repartida y se aumenta de manera continua hasta rotura.

La medida se ha realizado siguiendo el siguiente procedimiento:

- El espesor inicial de la muestra para medir la deformación será la distancia entre la cabeza de la máquina y la placa de acero después de aplicar una carga inicial de 0,7 kPa.
- A continuación, se comprime la muestra hasta un 10% de deformación, o hasta que se alcance la carga final. La velocidad de movimiento de la cabeza de la máquina no ha de ser mayor de 1,3 mm/min.
- Una vez finalizado el ensayo se anotará la fuerza de compresión.



Figura 2.8. Máquina de compresión

2.2.1.5 Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se ha determinado la cantidad de energía que absorben el RM objeto de este estudio usando técnicas calorimétricas. En concreto, la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC), usando un equipo TA Instruments DSC 2920 (figura 2.9).



Figura 2.9. Equipo utilizado para el ensayo DSC

Con esta técnica se ha medido la diferencia entre las energías absorbidas por la muestra y por una sustancia inerte de referencia, en función del tiempo y la temperatura. Tanto la muestra como la referencia están sujetas a unas condiciones ambientales controladas de presión y de temperatura durante todo el ensayo. En la Figura 2.10 se muestra un esquema del montaje utilizado para medir la energía absorbida por las muestras.

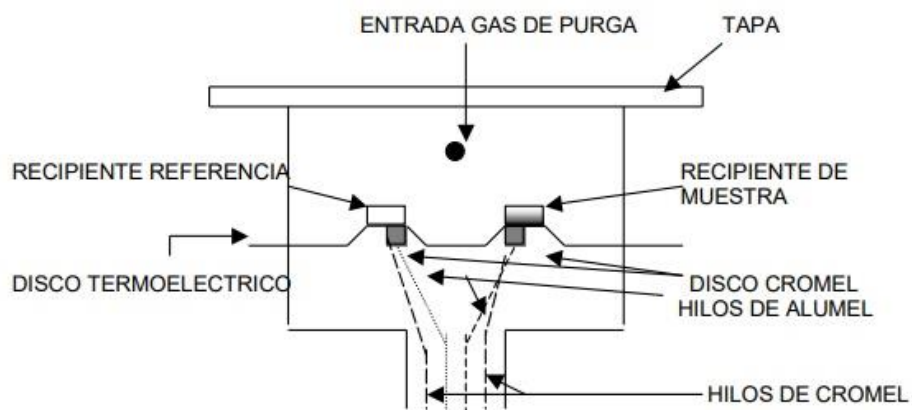


Figura 2.10. Esquema del equipo DSC utilizado

La muestra, contenida en un recipiente metálico, y la referencia (un recipiente vacío) se han situado en unas plataformas sobre discos de constantán; y se ha medido la diferencia en los flujos de calor suministrados a la muestra y a la referencia, usando termopares. Estos termopares están conectados en serie y el flujo de calor se determina usando la ley de Ohm:

$$dQ/dt = \Delta T/R_D \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Donde dQ/dt es el flujo de calor; ΔT es la diferencia de temperaturas entre la referencia y la muestra y R_D es la resistencia térmica del disco de constantán. El gas de purga se introduce en la cámara a través de un orificio. Con esto se consigue un ambiente térmico estable y uniforme, que permite alcanzar una mayor sensibilidad.

Para la medida de la energía absorbida se han utilizado muestras de RM original, RM tras la etapa de lixiviación con H_2SO_4 con humedad y RM tras la etapa de lixiviación con H_2SO_4 , previamente secado a 105 °C, confinadas en recipientes no herméticos de aluminio, los cuales se sometieron a una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde 30 °C hasta 400 °C, usando nitrógeno como gas de purga.

2.2.1.6 Ensayo de lixiviación

Para evaluar el ensayo medioambiental de los productos cerámicos estudiados en este proyecto se ha recurrido a la prueba de difusión que se recoge en la normativa holandesa **(NEN 7345 Test del tanque) [23]**. El objetivo de este método es simular el lixiviado de componentes inorgánicos en materiales conformados y monolíticos en función del tiempo. El ensayo se realiza en un periodo de 64 días, manteniendo las probetas completamente sumergidas en fluido lixivante (agua acidificada) y reponiendo el fluido lixivante cada cierto tiempo. Posteriormente, se miden las concentraciones de los componentes en las distintas fracciones del lixiviado. El valor del pH al que tiene lugar la lixiviación viene determinado por el propio material. Sobre la base de los resultados del ensayo de difusión, puede calcularse la cantidad lixiviada por unidad de área para cada componente analizado. Observando la evolución de la liberación de componentes con el tiempo, pueden deducirse además ciertos parámetros, tales como la extensión del lavado superficial y el coeficiente de difusión efectivo, que puede usarse para estimar la lixiviación a largo plazo.

- Probetas. Para la realización de la prueba de difusión se ha utilizado una probeta de cada composición y tratamiento, de la que se debe conocer el volumen, la masa y la densidad.
- Reactivos. Para la realización de este ensayo se ha necesitado:
 - Agua desmineralizada con una conductividad máxima de 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, acidificada con ácido nítrico a $\text{pH}=4\pm0,1$.
 - Ácido nítrico de pureza analítica, $[\text{HNO}_3]=1\pm0,1\text{ mol/L}$.
- Aparatos y equipos. Los equipos necesarios para la realización del ensayo NEN 7345 han sido:
 - Recipiente: tanque hermético o cubo de plástico, dimensionado de tal manera que la probeta se sumerja 2 cm por lo menos debajo del agua, en una cantidad de agua igual a 5 ± 1 veces el volumen de la probeta. El tanque debe reunir unas características que permitan que la probeta está rodeada por el líquido por todas sus caras. La probeta también puede suspenderse con un hilo de plástico de la tapa del recipiente.
 - Equipo de filtración.
 - Filtros de membrana con un tamaño de poro de 0,45 μm para el equipo de filtración anterior que se enjuagan antes de ser usados consecutivamente con ácido nítrico y con agua acidulada.
 - Botes de plástico para el almacenamiento de las muestras.

- pHmetro con una exactitud de media mayor de $\pm 0,05$ unidades de pH.
- Conductímetro con una precisión de al menos $\pm 1 \mu\text{S}/\text{cm}$.
- Método. La superficie de contacto, las cantidades lixiviadas y el coeficiente de difusión se han determinado mediante las siguientes operaciones sucesivas:
 - Establecimiento de los requisitos para las muestras de lixiviado a analizar.
 - Determinación de la superficie exterior de la probeta utilizada para el test de difusión.
 - Análisis de los lixiviados.
 - Realización de los cálculos.
- Muestras de lixiviado. Las muestras se han almacenado a baja temperatura, ya que se ha de prevenir la evaporación de los componentes a analizar. Para evitar la precipitación de los cationes metálicos, el lixiviado se acidifica con ácido nítrico a $\text{pH}=2$.
- Determinación del área superficial de la probeta. El área de la probeta a ensayar en el tanque se ha determinado por la medida de los parámetros característicos de la geometría superficial de la probeta.
- Análisis. El ensayo completo ha tenido una duración de 64 días, divididos en 8 etapas desde el comienzo del ensayo. Estas 8 tomas deben realizarse en los tiempos marcados en la norma a partir del comienzo del ensayo:
 - Toma 1: 6 horas.
 - Toma 2: 24 horas.
 - Toma 3: 54 horas.
 - Toma 4: 4 días.
 - Toma 5: 9 días.
 - Toma 6: 16 días.
 - Toma 7: 36 días.
 - Toma 8: 64 días.

Se han analizado las fracciones de lixiviado obtenidas según el apartado anterior, después de cada etapa y lo más pronto posible, y si es posible por series, midiendo pH, conductividad y concentraciones de metales. En la figura 2.11 se muestra el ensayo NEN 7345.



Figura 2.11. Ensayo NEN 7345

2.2.1.7 Ensayo de radioactividad

La medición de la radioactividad de las muestras se ha realizado utilizando la técnica de la espectrofotometría gamma directa mediante el uso de Ge-detector, con el cual se determina la concentración de actividad ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K .

La radioactividad de las muestras de prueba se ha medido usando el detector HPGe, con una eficacia relativa del 30% y un volumen de cristal de 160 cm^3 . Las muestras se han recogido en un soporte cilíndrico y se sellaron con película de parafina. Cada muestra se ha medido al menos 25 días después de que se prepararon para garantizar un equilibrio secular entre ^{226}Ra y ^{232}Th y su respectiva progenie radioactiva [24].

2.2.2 Proceso fabricación de probetas

El proceso utilizado para la elaboración del material cerámico involucra las siguientes etapas básicas:

- 1) Dosificaciones de subproductos y aditivos, así como la adición de agua necesaria.
- 2) Amasado y conformado de la pieza cerámica.
- 3) Secado y cocción.

Los subproductos empleados han necesitado de un acondicionamiento previo de reducción de tamaño, ya que las distintas partidas que se utilizaron tenían un tamaño considerable.

2.2.2.1 Dosificación de la pasta cerámica

La dosificación de los distintos componentes se ha llevado a cabo mediante la pesada de cada uno de los constituyentes, según la relación previamente establecida.

Se han realizado muestras en proporciones 0:100 (blanco de arcilla, sin nada de Red Mud), 20:80 y 50:50 a fin de estudiar variaciones en las propiedades de las distintas piezas conformadas, como la resistencia a compresión, la densidad y la absorción de agua.

Para la realización de este estudio se ha fabricado probetas de piezas cilíndricas que se pueden ver en la figura 2.12.

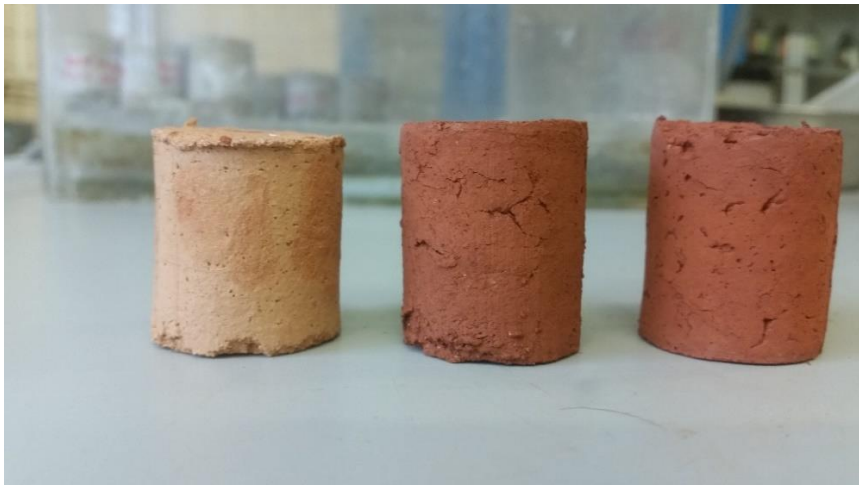


Figura 2.12. Probetas cilíndricas

2.2.2.2 Amasado y conformado de piezas

El proceso de amasado consiste en el mezclado íntimo con agua de las materias primas de la composición de la pasta, para obtener una masa plástica moldeable por extrusión, proceso de conformado que simularemos para la fabricación de las probetas.

Inicialmente se ha mezclado la arcilla en las proporciones anteriormente especificadas con el RM con el fin de obtener una mezcla homogénea.

Esto ha sido posible después de reducir el tamaño de la arcilla y el RM a tamaño granular, el cual ha facilitado el mezclado. El agua ha de añadirse poco a poco e ir amasando de manera continua para conseguir una pasta completamente homogénea y sin grumos.

El proceso general de fabricación de las distintas probetas se describe a continuación:

- 1) En primer lugar, se han pesado los componentes para obtener composiciones fijadas anteriormente.
- 2) Es importante que el molde donde va a ser vertida la masa sea impregnado con un producto desmoldante.
- 3) El molde se ha colocado en una superficie plana y fija, a la que se debe tener fácil acceso. Esta superficie va a ser la mesa de trabajo.
- 4) La proporción de agua a añadir a la masa sólida seca ha sido variable según la cantidad de RM que se ha estado tratando para que la pasta alcance su consistencia óptima.
- 5) El proceso de mezclado entre el sólido y el agua se ha realizado durante un tiempo suficiente para que todos los componentes se mezclen perfectamente, alcanzándose finalmente una mezcla homogénea. Para ello se ha ido añadiendo poco a poco pequeñas cantidades de agua a la mezcla y se ha removido para que toda la pasta llegue a su punto óptimo de consistencia en el mismo instante.

Nota: Es importante añadir la cantidad exacta de agua ya que si las propiedades finales del material variarán con dicha cantidad. La experiencia nos dará el punto de consistencia exacto y ese es el que tendremos que buscar cada vez que realicemos una mezcla. El aspecto de este punto exacto es el de un fango que al tacto es espeso y a simple vista no tiene concentraciones de agua, es brillante y mantiene cohesionado todo el material.

- 6) Una vez se ha obtenido el grado óptimo de consistencia de la pasta se procede al vertido de esta en los moldes, de modo que se consiga una distribución uniforme y sin huecos. Es por esto por lo que el conformado de las piezas se ha realizado simulando el proceso

de extrusión que se utiliza normalmente en la fabricación de piezas en ladrilleras. El procedimiento más efectivo y sencillo es fabricar una bola de pasta ya amasada, y ejercer la presión necesaria para el conformado de los moldes.

- 7) Una vez relleno el molde se ha procedido a aplanar ambas caras con una espátula. Este punto también es bastante importante ya que los ensayos de compresión dependen de la calidad de terminación de las caras.
- 8) Las probetas se han desmoldado después de un día de secado en el molde.

Los moldes empleados son de PVC y contienen una abertura lateral, que, debido a la naturaleza deformable del material, facilita la operación de desmolde. Previamente al vertido de la pasta, se deberá sellar esta apertura con cinta adhesiva. Una vez sellada la apertura se procederá según lo explicado en el proceso general de fabricación de probetas.

2.2.2.3 Secado y sinterización

Una vez fabricadas las probetas, han sido sometidas a un proceso de secado en una estufa (figura 2.13), a una temperatura de 105 °C hasta alcanzar peso constante (48 horas aproximadamente).

El secado es una etapa importante, previa a su sinterización, ya que, si este no se ha llevado a cabo adecuadamente, cualquier cambio brusco de temperatura puede ocasionar fisuras en las piezas.



Figura 2.13. Secado de probetas en estufa a 105°C

Tras el secado, se ha procedido a la cocción de las muestras y para ello fueron sometidas a 2 programas de calentamiento, ambas con rampas de 50 °C/h pero con distintas temperaturas máximas de sinterización.

Los programas de cocción se han elaborados a partir de otros propuestos en estudios similares, en concreto en **Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volumen ratio [25]**.

El horno empleado para la cocción (figura 2.14) presenta las siguientes especificaciones técnicas:

- Potencia, 8 kW.
- Tipo de resistencia eléctrica, Hilo Khantal.
- Dimensiones interiores (alto x ancho x largo), 350 x 400 x 400 mm.
- Volumen de trabajo 56 L.
- Máxima temperatura de servicio 1200 °C.
- Sistema de control, posibilidad de 4 programas.



Figura 2.14. Horno empleado para la cocción

A continuación, se describen brevemente los dos programas de calentamiento empleados:

- 1) Rampa de calentamiento de 100 °C/h hasta 500 °C.
- 2) Rampa de calentamiento de 50 °C/h hasta la temperatura de sinterización seleccionada (900 y 1100 °C respectivamente).
- 3) Meseta a temperatura de sinterización seleccionada de 8 horas.
- 4) Enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

En la figura 2.15, se pueden observar los programas de manera gráfica.

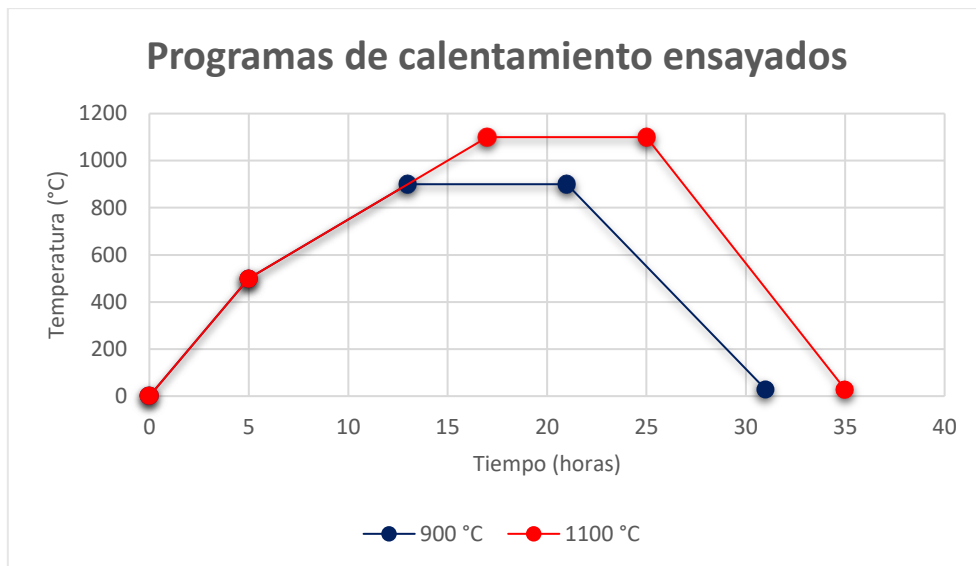


Figura 2.15. Programas de calentamiento ensayados

3. RESULTADOS

3.1 Materiales fabricación de probetas

A continuación, se presentan los materiales empleados en el transcurso de la fabricación de probetas.

3.1.1 Caracterización de RM

El RM utilizado en esta parte es el mismo que el empleado en los ensayos de lixiviación. (ver apartado 2.1.1.1).

La prueba de lixiviación EN 12457-4 se realizó a RM para caracterizar el comportamiento de los metales pesados (**EN 12457-4, 2002 [10]**), y los resultados se compararon con los límites establecidos por la Directiva Europea de Rellenos Sanitarios (**EULFD, 1999 [11]**). Según lo observado, de acuerdo con la composición de los lixiviados, se pueden definir desechos inertes, no peligrosos o peligrosos. Se puede afirmar que la RM está clasificada como residuo peligroso debido al mayor contenido de Cr. Además, presentó valores altos de Sb y Se (más altos que los límites de desechos inertes). En Italia, la **norma EN 12457-1 [12]** se emplea para determinar si un desecho se puede usar en un material de construcción, de acuerdo con los límites del Decreto Ministerial Italiano (Decreto Ministerial Italiano 186, 2006) RM no se pudo usar ya que excede los límites establecidos para Se, Cr y Zn. En la tabla 3.1 se muestran los valores límite de la norma anteriormente mencionada.

		As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
RM		<0.0 2	0.0 9	<0.0 2	0.0 2	25.7 5	0.1 4	<0.0 1	0.2 7	<0.0 5	<0.0 5	0.3 1	0.3 6	1.3 3	1.1 1
RESIDUOS	Peligroso	25	300	5	-	70	100	2	30	40	50	5	7	-	200
	No peligroso	2	100	1	-	10	50	0.2	10	10	10	0.7	0.5	-	50
	Inerte	0.5	20	0.04	-	0.5	2	0.01	0.5	0.4	0.5	0.0 6	0.1	-	4

Tabla 3.1. Caracterización tipo de residuo del RM

3.1.2 Caracterización de arcilla

La arcilla constituye la principal materia prima en la elaboración de materiales cerámicos debido a sus dos principales características, la plasticidad, que le permite adquirir una forma determinada mediante la aplicación de una fuerza externa y la capacidad de cocción, mediante la cual se convierte propiamente en cerámica, adquiriendo las propiedades adecuadas para su uso diario.

Por ser un producto de la transformación geológica, en donde han intervenido diversos factores, no existen en la naturaleza dos yacimientos que contengan exactamente la misma arcilla, presentándose diferencias incluso entre las que provienen del mismo yacimiento [13].

Los principales compuestos constituyentes son SiO_2 , Al_2O_3 y cantidades menores de otros óxidos como: Fe_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , Na_2O . Elevados índices de SiO_2 (sílice) en las arcillas indican que éstas se hallan enarenadas o que su principal material arcilloso es la caolinita.

A continuación, se detalla los efectos de los componentes mayoritarios en las propiedades de los materiales cerámicos elaborados a partir de la arcilla empleada:

- SiO_2 :
 - La sílice está íntimamente ligada a la plasticidad. Conforme mayor es el porcentaje de sílice mayor es la plasticidad.
 - Reduce la contracción durante la cocción, dado que durante la misma tiende a hincharse.
 - Aporta más resistencia mecánica.
 - Mejora la resistencia térmica.
- Al_2O_3 . La alúmina se presenta en las arcillas no solamente en forma de minerales arcillosos, sino también como feldespatos, mica y otros silicatos aluminoso. Los compuestos aluminosos no arcillosos tienen los siguientes efectos sobre las arcillas:
 - Reducen la plasticidad.
 - Aumentan la refractariedad de la arcilla siempre que el contenido en alúmina sea mayor al 5%.
- Fe_2O_3 . El óxido de hierro disminuye la temperatura de fusión, actúa como fundente y también es un poderoso agente colorante. Un poco de óxido de hierro colorea intensamente la arcilla tostada, pero una gran cantidad la convierte en un producto rojo. Los compuestos solubles pueden provocar manchas visibles en los productos cocidos conocidas como eflorescencia [14].

- CaO. Normalmente en la arcilla hay menos del 10%. Al aumentar la cantidad de CaO se producen los siguientes efectos:
 - Reduce la refracción por secado.
 - Produce que se funda la sílice de la arcilla y ayuda a la adherencia.
 - En forma carbonatada, reduce la temperatura de fusión.
- Álcalis. En cantidades elevada, la arcilla es inaceptable para la fabricación de ladrillos [15].

La arcilla (figura 2.8) se utiliza para variar la composición de los ladrillos y tener una mayor cantidad de muestras para la comparación posterior de resultados.

EL RM contiene un porcentaje menor de sílice que en su mayoría no es reactiva que la arcilla (75,66% en peso), pero el contenido de Al_2O_3 en RM (18,08% en peso) es mayor que en la arcilla (11,25% en peso). El contenido de TiO_2 de la RM es mayor, mientras que arcilla no presenta un valor significativo.

3.1.3 Termogravimetría

La termogravimetría está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o ganancia de masa. El registro de estos cambios dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes.

La termogravimetría se realizará hasta 1100 °C por ser la temperatura máxima a la que se someterán las probetas en el programa de calentamiento más intenso y así se conseguirá información para justificar variaciones en el comportamiento y en las propiedades para los materiales a las distintas temperaturas de cocción ensayadas.

Los resultados obtenidos en las termogravimetrías del RM y la arcilla se muestran en la figura 3.2.

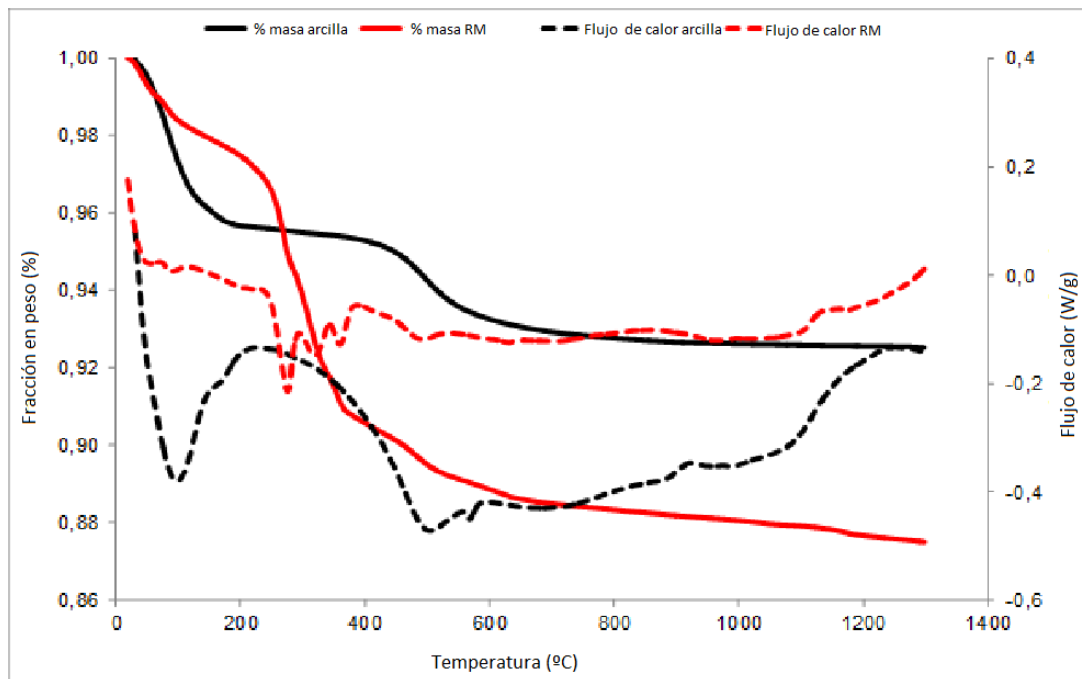


Figura 3.1. Termogravimetría de RM y arcilla

Entre la temperatura ambiente y 200°C se observa una pérdida de masa debido a la humedad (2,6% en peso). Entre 200 y 400°C, hay tres picos endotérmicos en la curva TG para RM, debido a la deshidratación del gipsite para formar tanto boehmita como alúmina (Liu et al, 2017 [16]). La pérdida de peso del 2,52% entre 400 y 800 °C se debió principalmente a la eliminación del agua cristalina. Sin embargo, se observó otra pérdida de peso de 0.28% en el rango de 900-1100 °C, debido a la descomposición de algunos cristales. A 1050 °C se puede observar la temperatura de sinterización. Durante el proceso de análisis térmico, se observó una pérdida de masa total del 13,1% en RM sin procesar.

Cuando la CL se calentó de 20 °C a 200 °C, se produjo una pérdida de masa del 4% debido a la liberación de humedad y agua adsorbida físicamente. Se debe tener en cuenta la deshidratación de nontronite, que ocurre entre 60 y 160 °C (Frost et al, 2000 [17]). De 200 °C a 400 °C, el peso fue casi constante. En el rango de 400 °C a 800 °C, se produjo una pérdida de peso del 3%, probablemente debido a la des-hidroxilación de la moscovita (Gaines & Vedder 1964 [18]) y nortronita (Frost et al, 2000 [3.7]) y la combustión de algunos compuestos orgánicos encontrados en el CL (Leiva et al, 2016, Eliche-Quesada et al, 2016 [19]). Por encima de 900 °C, no hay pérdidas de peso significativas, aunque el proceso de sinterización de la arcilla comienza a 1025 °C.

3.2 Resultados y discusión de los ensayos de lixiviación

Como ya se ha citado anteriormente el RM tiene un elevado contenido en algunos elementos, de los conocidos como tierras raras (entre ellos, Cerio y Lantano), que van a ser el objetivo de la lixiviación, aunque también se tendrá en cuenta la cantidad que se puede extraer de Cromo y Torio, componentes que confieren peligrosidad al RM. La composición minoritaria de RM se representa en la tabla 3.2, en negrita se resaltan los componentes que se van a estudiar en este proyecto.

Componente	ppm	Componente	ppm	Componente	ppm
Ag	N.D.	La	112,6	Ta	7,0
As	63,9	Mn	276,4	Te	N.D.
Ba	193,7	Mo	12,3	Th	121,8
Bi	N.C.	Nb	161,2	Ti	38011
Br	4,0	Nd	84,1	U	13,0
Ca	N.D.	Ni	17,3	V	1169
Ce	259,0	P	1210	W	48,2
Co	N.D.	Pb	62,0	Y	115,8
Cr	1818	Rb	N.D.	Ib	N.D.
Cs	N.D.	Sb	5,6	Zn	46,0
Cu	74,9	Sc	57,9	Zr	2117
Ga	73,4	Se	2,9	Cl	N.C.
Ge	N.D.	Sm	N.D.	F	2118
Hf	20,2	Sn	9,3	Hg	N.D.
In	14,7	Sr	93,9	S	514

Tabla 3.2. Composición minoritaria del RM

Como ya se apuntó en el apartado sobre métodos de lixiviación, esta se realizó en dos fases, la primera para determinar cuál es el reactivo que permite lixiviar una mayor extracción de los componentes a estudiar y una segunda en la que se modifican las condiciones de la lixiviación, como son el tiempo de contacto durante la mezcla y su relación líquido/sólido.

3.2.1 Primera fase de lixiviación

En esta primera fase de extracción se llevaron a cabo los ensayos que se muestran en la tabla 3.3. En todos los ensayos, la temperatura se mantuvo constante, la relación L/S = 10 y el tiempo de contacto fue 24 horas.

Después de mantenerlos las 24 horas en contacto se pasa a la etapa de filtración para separar el sólido del lixiviado, empleando un filtro de acetato de celulosa de 0,45 micras.

Un parámetro importante a la hora de mantener el lixiviado hasta su posterior análisis es el pH, debido que si su pH es básico tiende a contener precipitaciones el lixiviado, para ello se ha medido el pH a todos los lixiviados y se les ha añadido ácido nítrico para preservarlas. En la tabla 3.2 se muestran estos resultados.

Reactivos	Concentración	pH inicial	HNO ₃ añadido (mL)	pH final
Agua	-	-	-	-
H ₂ SO ₄	0,5 M	0,8	-	0,8
H ₂ SO ₄	1 M	0,4	-	0,4
H ₂ SO ₄	2 M	0,3	-	0,3
DES	5% p	10,1	0,1	0 – 1
DES	15% p	10,0	0,5	0 – 1
DES	25% p	9,9	0,2	0 – 1
NaOH	0,5 M	13,2	3,7	0 – 1
NaOH	1 M	13,2	2,5	0 – 1
NaOH	2 M	13,3	5,5	0 – 1

Tabla 3.3. pH de los lixiviados

A continuación, se muestran los resultados de la extracción obtenida con cada uno de los reactivos realizados.

Los rendimientos de cada elemento se han calculado como la cantidad absoluta de cada elemento en el lixiviado en función de la cantidad absoluta de dicho elemento en el RM (ecuación 3.1):

$$\% \text{ Recuperado} = \frac{\text{Lixiviado [ppb]} \cdot \text{Relación } L/S}{\text{Red Mud inicial [ppm]} \cdot 1000} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Lixiviación con agua

En la tabla 3.4 se representan los resultados obtenidos de la recuperación con agua de los distintos elementos.

Componente	Lixiviado (ppb)	% Recuperado
As	< 20	0,31
Ba	9	0,05
Cr	2575	1,42
Cu	14	0,19
Mn	< 2	0,01
Mo	27	2,20
Ni	< 5	0,29
Pb	< 5	0,08
Se	36	12,41
Sn	< 25	2,69
Sr	7	0,07
Ti	< 5	0,00
V	133	0,11
Zn	111	2,41
Sb	31,5	5,63
Ga	18,3	0,25
Ce	< 25	0,10
La	< 5	0,04
Th	< 10	0,08

Tabla 3.4. Recuperación de la lixiviación con agua

*ppb = $\mu\text{m/L}$

Los rendimientos obtenidos cuando se emplea agua como agente lixivante son muy bajos (menores al 3%) para todos los elementos, salvo para Se y Sb cuyos rendimientos de lixiviación fueron 12,41% y 5,63% respectivamente.

Lixiviación con ácido sulfúrico

En la tabla 3.5 se representan los resultados obtenidos de la recuperación con ácido sulfúrico.

Componente	Concentración 0,5 M		Concentración 1 M		Concentración 2 M	
	Lixiviado (ppb)	% Recuperado	Lixiviado (ppb)	% Recuperado	Lixiviado (ppb)	% Recuperado
As	230	3,60	290	4,54	550	8,61
Ba	67	0,35	80	0,41	175	0,90
Cr	5400	2,97	13890	7,64	19000	10,45
Cu	850	11,35	960	12,82	1030	13,75
Mn	750	2,71	1347	4,87	1580	5,72
Mo	< 30	2,44	30	2,44	76	6,18
Ni	66	3,82	110	6,36	187	10,81
Pb	98	1,58	800	12,90	560	9,03
Se	38	13,10	< 30	10,34	< 10	3,45
Sn	< 50	5,38	< 50	5,38	< 50	5,38
Sr	5945	63,31	5679	60,48	4710	50,16
Ti	63000	1,66	452000	11,89	612000	16,10
V	8260	7,07	16800	14,37	17900	15,31
Zn	560	12,17	580	12,61	1500	32,61
Sb	< 25	4,46	114	20,36	139	24,82
Ga	360	4,90	522	7,11	700	9,54
Ce	12000	46,33	16700	64,48	17100	66,02
La	5690	50,53	7220	64,12	7437	66,05
Th	1860	15,27	5170	42,45	6270	51,48

Tabla 3.5. Recuperación de la lixiviación con H₂SO₄

En la tabla anterior se puede observar que los rendimientos de lixiviación con H₂SO₄ aumentan con la concentración del ácido en la mayoría de los elementos. Salvo el Selenio y el Estroncio, que disminuyen cuando aumenta la concentración. Como ya se ha dicho anteriormente los elementos a estudiar son, por un lado, las tierras raras (Cerio y Lantano) y los elementos que hacen peligroso al RM (Cromo y Torio). De todos estos elementos el de menor rendimiento es el Cr, con un rendimiento bajo de extracción (10,45%), seguido del Th con un rendimiento medianamente alto (51,48%), y por último y con un rendimiento alto se encuentran las tierras raras (Ce 66,02 y La 66,05).

Lixiviación con DES

En la tabla 3.6 se representan los resultados obtenidos de la recuperación con DES.

Componente	Concentración 5% p		Concentración 15% p		Concentración 25% p	
	Lixiviado (ppb)	% Recuperado	Lixiviado (ppb)	% Recuperado	Lixiviado (ppb)	% Recuperado
As	Interfiere matriz					
Ba	8	0,04	6	0,03	< 5	0,03
Cr	3420	1,88	3190	1,75	3142	1,73
Cu	< 10	0,13	< 10	0,13	< 10	0,13
Mn	< 5	0,02	< 5	0,02	< 5	0,02
Mo	77	6,26	100	8,13	99	8,05
Ni	< 5	0,29	< 5	0,29	< 5	0,29
Pb	< 25	0,40	< 25	0,40	< 25	0,40
Se	149	51,38	214	73,79	290	100,00
Sn	< 50	5,38	< 50	5,38	< 50	5,38
Sr	< 5	0,05	< 5	0,05	< 5	0,05
Ti	< 25	0,00	< 25	0,00	< 25	0,00
V	160	0,14	200	0,17	200	0,17
Zn	< 50	1,09	< 50	1,09	< 50	1,09
Sb	< 25	4,46	55	9,82	80	14,29
Ga	< 25	0,34	< 25	0,34	< 25	0,34
Ce	< 50	0,19	< 50	0,19	< 50	0,19
La	< 5	0,04	< 5	0,04	< 5	0,04
Th	< 25	0,21	< 25	0,21	< 25	0,21

Tabla 3.6. Recuperación de la lixiviación con el compuesto orgánico

En la tabla anterior se puede ver que los rendimientos obtenidos con DES son muy pequeños para la mayoría de los elementos. Cabe destacar el caso del Se, el cual consigue recuperarse al 100% con una solución acuosa de DES con 25% p. En el porcentaje de lixiviación de los demás elementos estudiados no afecta cuando la concentración del agente lixivante aumenta, salvo en el caso del Antimonio que tiende a aumentar ligeramente al aumentar la concentración.

Lixiviación con hidróxido sódico

En la tabla 3.7 se representan los resultados obtenidos de la recuperación con hidróxido sódico.

Componente	Concentración 0,5 M		Concentración 1 M		Concentración 2 M	
	Lixiviado (ppb)	% Recuperado	Lixiviado (ppb)	% Recuperado	Lixiviado (ppb)	% Recuperado
As	200	3,13	340	5,32	310	4,85
Ba	< 5	0,03	< 5	0,03	12	0,06
Cr	2324	1,28	2200	1,21	1980	1,09
Cu	< 10	0,13	< 10	0,13	< 10	0,13
Mn	< 5	0,02	< 5	0,02	< 5	0,02
Mo	< 100	2,44	< 100	8,13	< 100	8,13
Ni	< 5	0,29	< 5	0,29	< 5	0,29
Pb	< 25	0,40	< 25	0,40	< 25	0,40
Se	90	31,03	210	72,41	120	41,38
Sn	< 50	5,38	< 50	5,38	< 50	5,38
Sr	< 5	0,05	15	0,16	< 5	0,05
Ti	< 25	0,00	< 25	0,00	< 25	0,00
V	7800	6,67	8340	7,13	5470	4,68
Zn	170	3,70	140	3,04	490	10,65
Sb	< 25	4,46	< 25	4,46	< 25	4,46
Ga	288	3,92	290	3,95	225	3,07
Ce	< 50	0,19	< 50	0,19	< 50	0,19
La	< 5	0,04	< 5	0,04	237	2,10
Th	< 25	0,21	< 25	0,21	< 25	0,21

Tabla 3.7. Recuperación de la lixiviación con NaOH

En la tabla anterior se puede observar que los rendimientos obtenidos con NaOH de los elementos a estudiar son muy bajos (menores al 3%). El rendimiento de lixiviación del Se es alto. En el porcentaje de lixiviación de los demás elementos estudiados no se ve afectado cuando la concentración del agente lixiviante aumenta, salvo en el caso del Cinc que tiende a aumentar ligeramente al aumentar la concentración.

Una vez completada esta primera fase, cuyo objetivo era determinar cuál es el reactivo con mayor extracción de los componentes a estudiar, se comparan los rendimientos que se obtienen con cada agente lixiviante. En esta comparación se le da más relevancia a los elementos que se

están estudiando en este proyecto, Cerio, Lantano, Cromo y Torio, y se puede observar en las tablas anteriores que el ácido sulfúrico 2 M llega a tener un rendimiento de más de un 65% en las tierras raras (objetivo de extracción), y un rendimiento de un 50% del Th y un 10% del Cr, elementos indeseables en el afán de conseguir una extracción de tierras raras óptima. Por lo tanto, se selecciona el ácido sulfúrico como agente lixivante en los ensayos realizados en la segunda fase. En la figura 3.2 se ha comparado los rendimientos de recuperación de los elementos más relevantes estudiados en este proyecto.

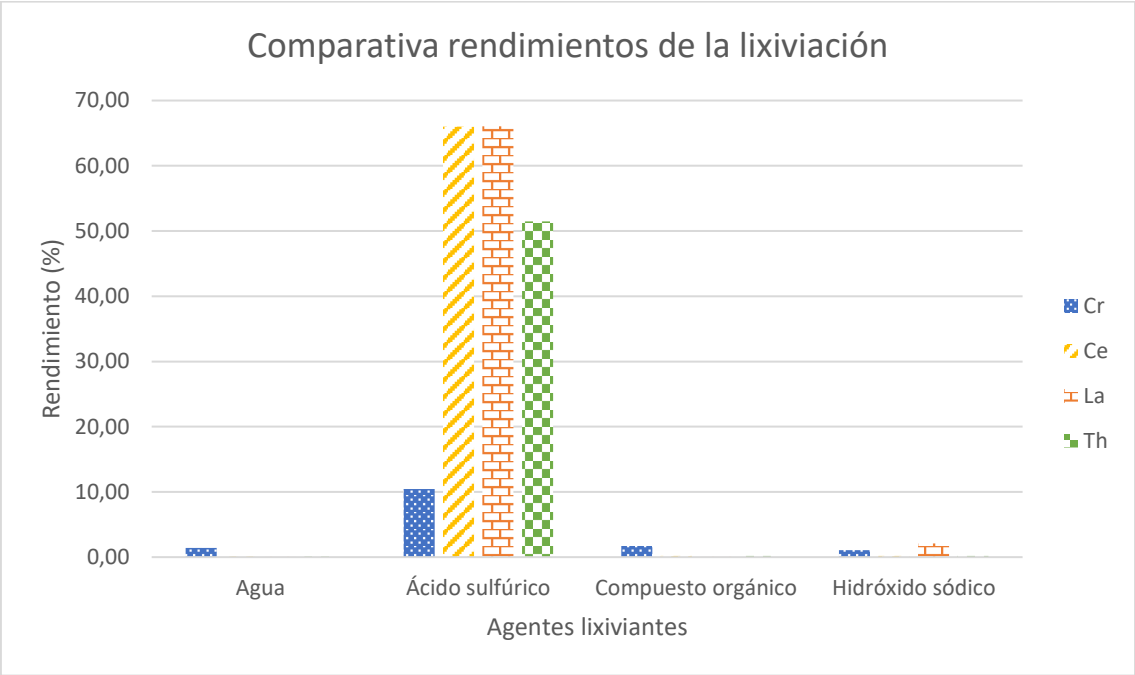
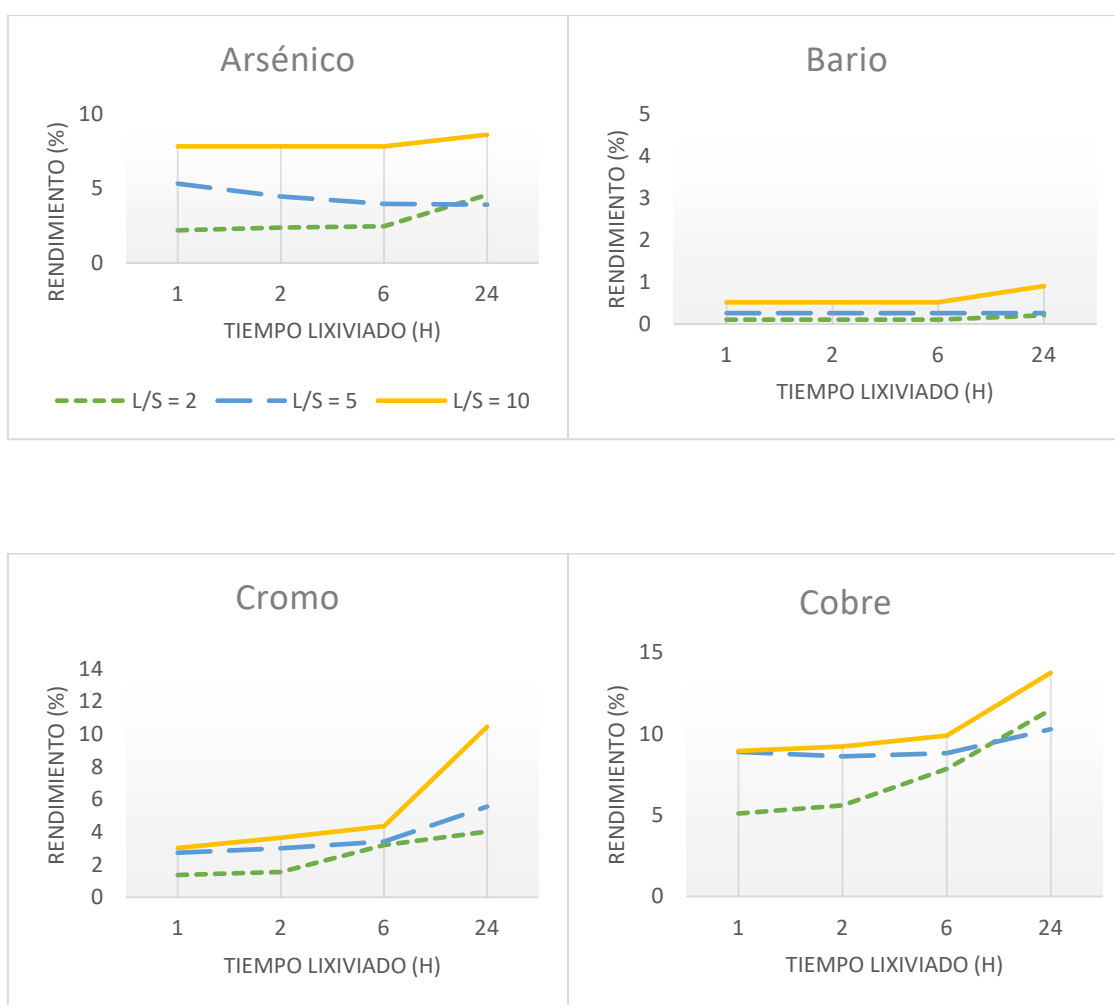


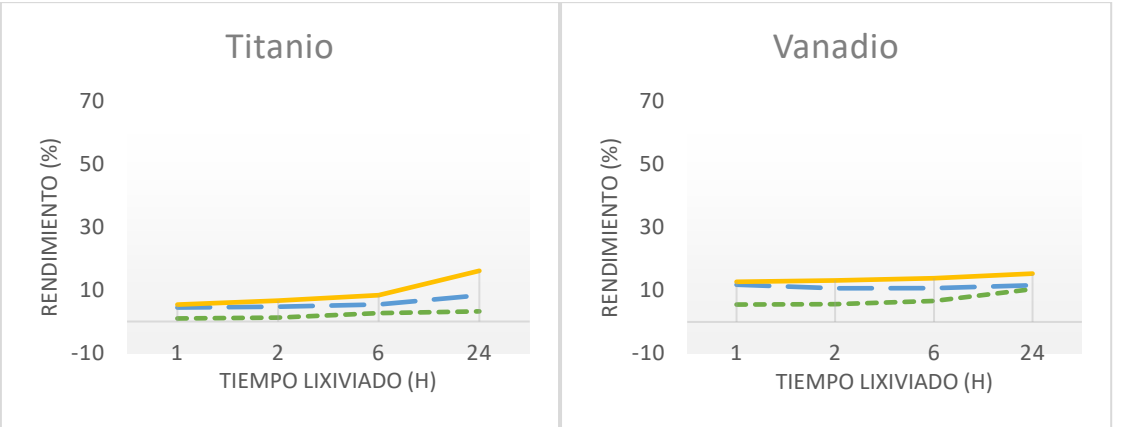
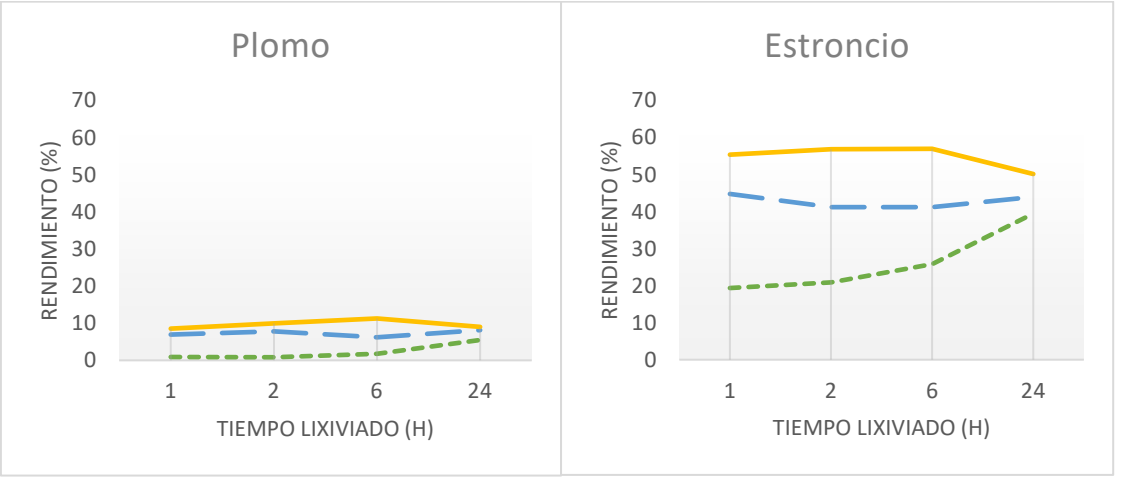
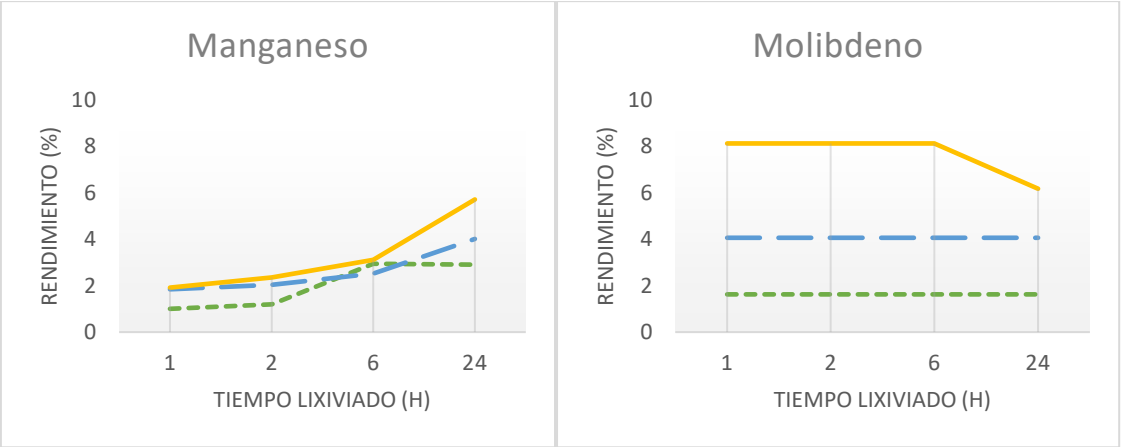
Figura 3.2. Comparativa de la primera fase de lixiviación de los elementos más relevantes estudiados en este proyecto

3.2.2 Segunda fase de lixiviación

Como ya se ha determinado en la primera fase de la lixiviación, el ácido sulfúrico va a ser el único reactivo de esta segunda fase, en la cual se variarán las condiciones de operación para determinar las óptimas variables de operación: relación líquido/sólido y tiempo de mezclado son las óptimas.

A continuación, se representan los resultados de la segunda fase, en las figuras 3.3 se muestran el rendimiento de cada elemento en función del tiempo de contacto.





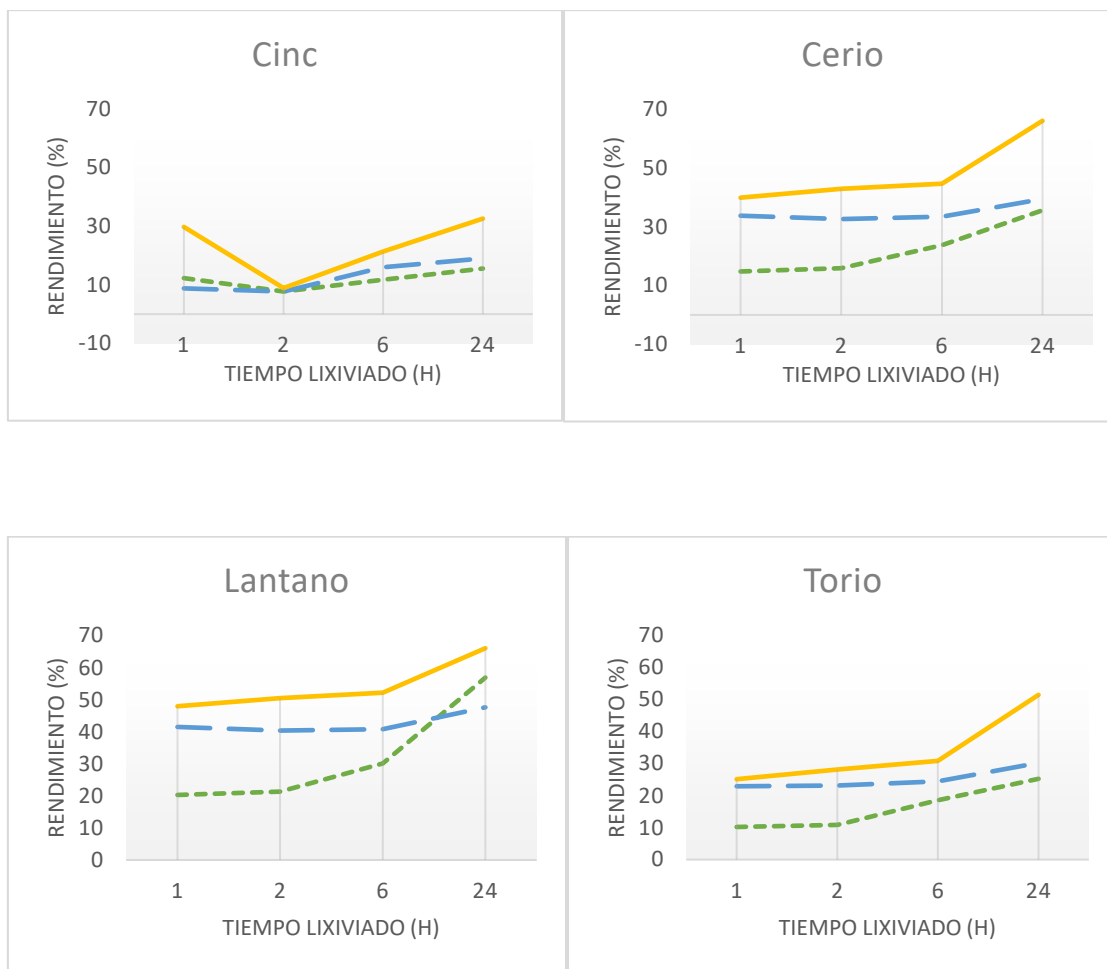


Figura 3.3. Rendimientos de todos los elementos lixiviados en función del tiempo

Como es de esperar, a mayor proporción L/S se han obtenido mayores rendimientos, al igual que a mayor tiempo en contacto del reactivo con el RM se consiguen los mejores rendimientos en la mayoría de los elementos estudiados, explicado en el apartado anterior.

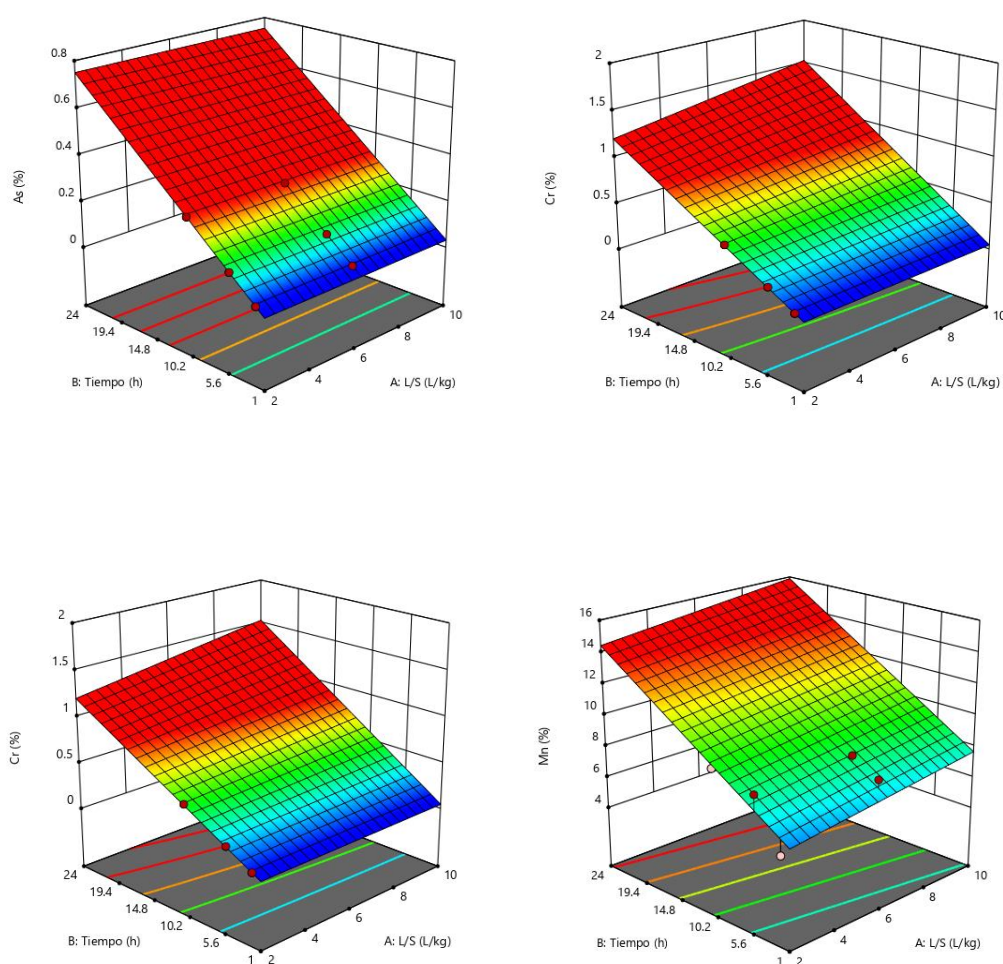
Para la siguiente fase del estudio, que es la fabricación de probetas con RM tratado y hacer una comparación con el RM sin tratar, se va a operar con una relación L/S=5 y un tiempo de contacto de 24 horas. Se va a desarrollar la experimentación de esta manera, ya que, aunque la relación L/S=10 proporcione mejores resultados, la cantidad de lixiviado se duplica, con el consiguiente aumento del consumo de H_2SO_4 2 M y la generación de efluentes.

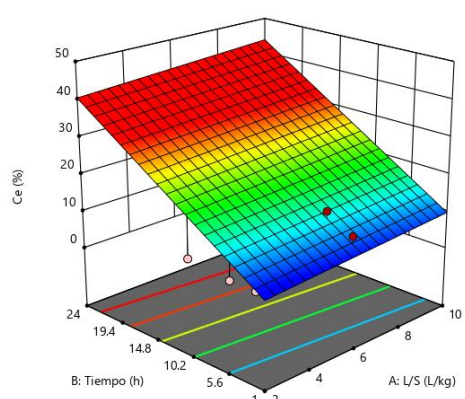
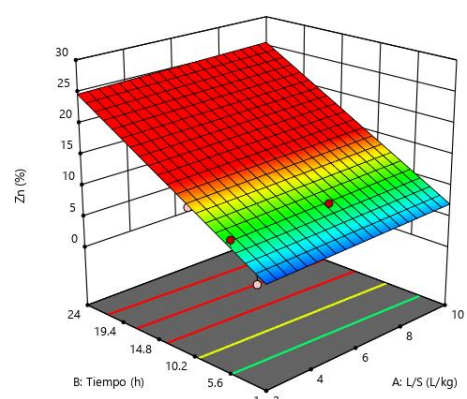
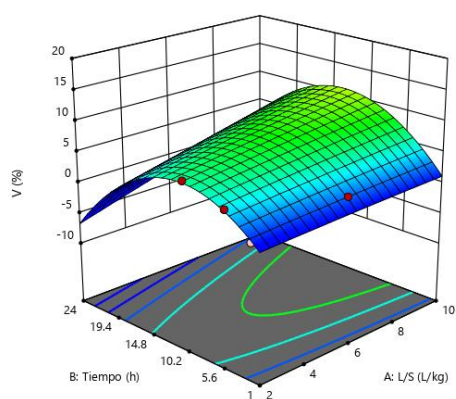
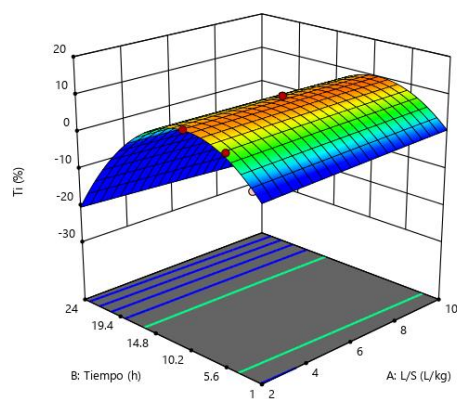
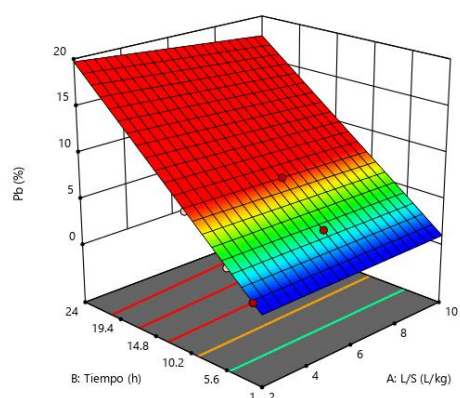
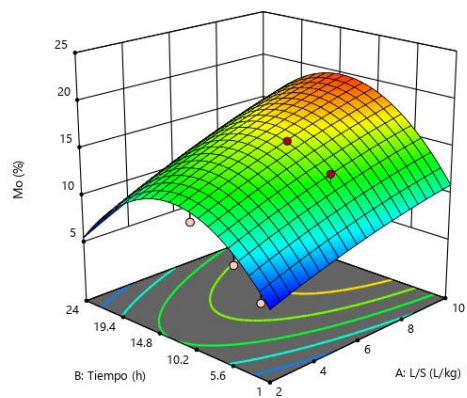
La concentración de los elementos en el lixiviado disminuye cuanto mayor es la relación L/S, lo que dificulta la posterior etapa de purificación (precipitación).

Esta elección también implica un descenso mayor de los indeseados Cr y Th que el descenso que sufren el Ce y el La, esto se puede observar en las figuras 3.2.

3.2.3 Ecuaciones de correlación de componentes lixiviados

En el siguiente apartado de este proyecto se va a realizar un estudio de los elementos más importantes que contiene la lixiviación en cuanto a la cantidad de dichos elementos se puede recuperar con la solución elegida de H_2SO_4 2 M. Para ello se representa el porcentaje de recuperación frente al tiempo de contacto y la relación líquido/sólido. De cada elemento se obtiene su ecuación de correlación y su modelo gráfico, todo ello se realiza a través del software “Design Expert 11” [26]. En dicho programa se han introducido los resultados experimentales y el programa calcula la ecuación matemática que se ajusta a dichos resultados. En la figura 3.4 se muestran los modelos de todos los elementos estudiados con el programa antes mencionado.





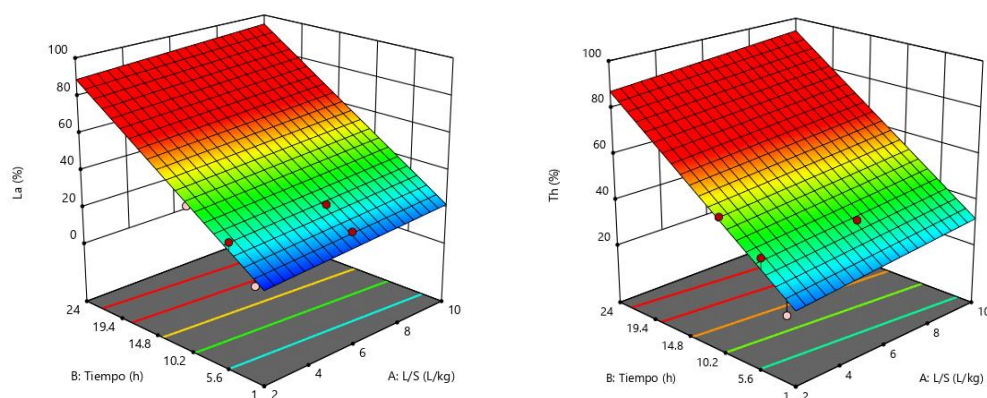


Figura 3.4. Modelos gráficos que representan el porcentaje de lixiviación frente al tiempo de contacto y la relación L/S de todos los elementos estudiados

De las figuras anteriores se va a destacar el comportamiento de los elementos importantes en este estudio.

Los modelos gráficos del Ce y el La son similares, son planos en los que la variable más influyente sobre el rendimiento de lixiviación es el tiempo de contacto.

El modelo gráfico del Cr es un plano en el que se puede ver que ambas variables influyen de forma similar sobre el rendimiento de lixiviación, aunque el tiempo de contacto es ligeramente más influyente que la relación L/S.

Por último, el modelo gráfico del Th es un plano con las mismas características que las del Ce y el La, la variable más influyente sobre el rendimiento de lixiviación es el tiempo de contacto.

A continuación, se representan las ecuaciones que relacionan los rendimientos de lixiviación con las variables estudiadas para cada elemento estudiado. Las expresiones se escriben en términos codificados y reales.

La ecuación en términos codificados puede ser usada para hacer predicciones acerca de la respuesta para los niveles de cada factor, y es útil para identificar el impacto relativo de los factores mediante la comparación de los coeficientes factoriales. Los factores codificados son adimensionales.

La ecuación en términos reales puede usarse para hacer predicciones sobre la respuesta en función de los niveles de cada factor. Aquí, los niveles deberían especificarse en las unidades

originales para cada factor, esto es: tiempo (s) y caudal (L/s). Esta ecuación no debe usarse para determinar el impacto relativo de cada factor porque los coeficientes se escalan para acomodar las unidades de cada factor y la intercepción no está en el centro del espacio de diseño.

El signo negativo delante de los coeficientes indica que el aumento del valor del factor tiene un efecto inverso sobre el porcentaje de recuperación de cada elemento.

Todos los modelos son de tipo lineal excepto los modelos de Molibdeno, Titanio y Vanadio que son cuadráticos.

Nota: En las ecuaciones en términos codificados A indica la relación L/S y B el tiempo de contacto.

Arsénico

La ecuación de correlación para Arsénico en términos codificados es la siguiente:

$$As = 0,3912 + 0,3599 \cdot B \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

La ecuación de correlación para Arsénico en términos reales es la siguiente:

$$As = 6,40988 \cdot 10^{-17} + 0,031299 \cdot \text{Tiempo} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

Cromo

La ecuación de correlación para Cromo en términos codificados es la siguiente:

$$Cr = 0,7094 + 0,0795 \cdot A + 0,6610 \cdot B + 0,0836 \cdot AB \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

La ecuación de correlación para Cromo en términos reales es la siguiente:

$$Cr = 0,007855 + 0,002828 \cdot \frac{L}{S} + 0,046579 \cdot \text{Tiempo} + 0,001817 \cdot \frac{L}{S} \cdot \text{Tiempo} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Cobre

La ecuación de correlación para Cobre en términos codificados es la siguiente:

$$Cu = 53,54 + 13,89 \cdot A + 32,37 \cdot B + 11,62 \cdot AB \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

La ecuación de correlación para Cobre en términos reales es la siguiente:

$$Cu = 16,45405 + 0,316536 \cdot \frac{L}{S} + 1,29939 \cdot Tiempo + 0,252533 \cdot \frac{L}{S} \cdot Tiempo$$

(Ecuación 3.7)

Manganeso

La ecuación de correlación para Manganeso en términos codificados es la siguiente:

$$Mn = 11,06 + 0,7232 \cdot A + 4,10 \cdot B \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

La ecuación de correlación para Manganeso en términos reales es la siguiente:

$$Mn = 5,52395 + 0,180791 \cdot \frac{L}{S} + 0,356257 \cdot Tiempo \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

Molibdeno

La ecuación de correlación para Molibdeno en términos codificados es la siguiente:

$$Mo = 16,77 + 3,55 \cdot A + 0,7858 \cdot B + 0,9144 \cdot AB - 0,5461 \cdot A^2 - 7,12 \cdot B^2$$

(Ecuación 3.10)

La ecuación de correlación para Molibdeno en términos reales es la siguiente:

$$Mo = 2,43753 + 1,04923 \cdot \frac{L}{S} + 1,29448 \cdot Tiempo + 0,019879 \cdot \frac{L}{S} \cdot Tiempo - 0,034128 \cdot \frac{L^2}{S} - 0,053817 \cdot Tiempo^2 \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

Plomo

La ecuación de correlación para Plomo en términos codificados es la siguiente:

$$Pb = 9,81 - 0,4421 \cdot A + 8,91 \cdot B - 0,5439 \cdot AB \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

La ecuación de correlación para Plomo en términos reales es la siguiente:

$$Pb = 0,103595 - 0,037294 \cdot \frac{L}{S} + 0,845855 \cdot Tiempo - 0,011825 \cdot \frac{L}{S} \cdot Tiempo$$

(Ecuación 3.13)

Titanio

La ecuación de correlación para Titanio en términos codificados es la siguiente:

$$Ti = 8,66 - 0,1904 \cdot A - 10,74 \cdot B - 1,23 \cdot AB - 0,0684 \cdot A^2 - 19,60 \cdot B^2 \quad (\text{Ecuación 3.14})$$

La ecuación de correlación para Titanio en términos reales es la siguiente:

$$Ti = 4,69873 - 0,337896 \cdot \frac{L}{S} - 2,93125 \cdot Tiempo - 0,026735 \cdot \frac{L}{S} \cdot Tiempo - 0,004275 \cdot \frac{L^2}{S} - 0,148185 \cdot Tiempo^2 \quad (\text{Ecuación 3.15})$$

Vanadio

La ecuación de correlación para Vanadio en términos codificados es la siguiente:

$$V = 8,67 + 2,57 \cdot A - 1,38 \cdot B + 2,12 \cdot AB - 0,1073 \cdot A^2 - 9,20 \cdot B^2 \quad (\text{Ecuación 3.16})$$

La ecuación de correlación para Vanadio en términos reales es la siguiente:

$$V = 1,33130 + 0,146616 \cdot \frac{L}{S} - 1,34191 \cdot Tiempo - 0,046143 \cdot \frac{L}{S} \cdot Tiempo - 0,006708 \cdot \frac{L^2}{S} - 0,069563 \cdot Tiempo^2 \quad (\text{Ecuación 3.17})$$

Zinc

La ecuación de correlación para Zinc en términos codificados es la siguiente:

$$Zn = 15,90 + 0,4499 \cdot A + 9,24 \cdot B \quad (\text{Ecuación 3.18})$$

La ecuación de correlación para Zinc en términos reales es la siguiente:

$$Zn = 5,17901 + 0,112483 \cdot \frac{L}{S} + 0,803583 \cdot \text{Tiempo} \quad (\text{Ecuación 3.19})$$

Cerio

La ecuación de correlación para Cerio en términos codificados es la siguiente:

$$Ce = 25,17 + 1,65 \cdot A + 17,03 \cdot B \quad (\text{Ecuación 3.20})$$

La ecuación de correlación para Cerio en términos reales es la siguiente:

$$Ce = 4,18231 + 0,411993 \cdot \frac{L}{S} + 1,48087 \cdot \text{Tiempo} \quad (\text{Ecuación 3.21})$$

Lantano

La ecuación de correlación para Lantano en términos codificados es la siguiente:

$$La = 55,24 + 3,02 \cdot A + 36,56 \cdot B \quad (\text{Ecuación 3.22})$$

La ecuación de correlación para Lantano en términos reales es la siguiente:

$$La = 10,97127 + 0,754757 \cdot \frac{L}{S} + 3,17940 \cdot \text{Tiempo} \quad (\text{Ecuación 3.23})$$

Torio

La ecuación de correlación para Torio en términos codificados es la siguiente:

$$Th = 59,51 + 3,53 \cdot A + 31,18 \cdot B \quad (\text{Ecuación 3.24})$$

La ecuación de correlación para Torio en términos reales es la siguiente:

$$Th = 20,31993 + 0,882243 \cdot \frac{L}{S} + 2,71144 \cdot \text{Tiempo} \quad (\text{Ecuación 3.25})$$

3.2.4 Resultados de los ensayos de precipitación de tierras raras

En este apartado se va a exponer el estudio realizado para precipitar algunos elementos del lixiviado obtenido de H_2SO_4 , estudiando el rendimiento en cada situación. En la tabla 3.8 se muestran los resultados.

Muestra	Concentración (g/L)			pH	Temperatura (°C)	Rendimiento de precipitación (%)			
	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaOH			Ce	La	Th	Al
1	20	-	-	1	25	16,50	14,81	14,83	14,75
2	40	-	-	1	25	5,44	3,11	0,33	2,43
3	20	-	-	1	70	20,48	21,11	20,31	19,22
4	40	-	-	1	70	8,75	6,05	7,35	4,50
5	-	40	-	1	25	6,50	7,41	4,28	7,21
6	-	40	-	1	70	13,20	8,72	7,57	7,51
7	-	-	40	1	25	15,45	12,04	11,39	11,85
8	-	-	40	1	70	18,70	17,22	14,43	15,60

Tabla 3.8. Rendimientos de precipitación de tierras raras

A continuación, en las figuras 3.5 hasta 3.8 se observa el rendimiento de cada elemento en función de la muestra con concentración y temperatura conocida.

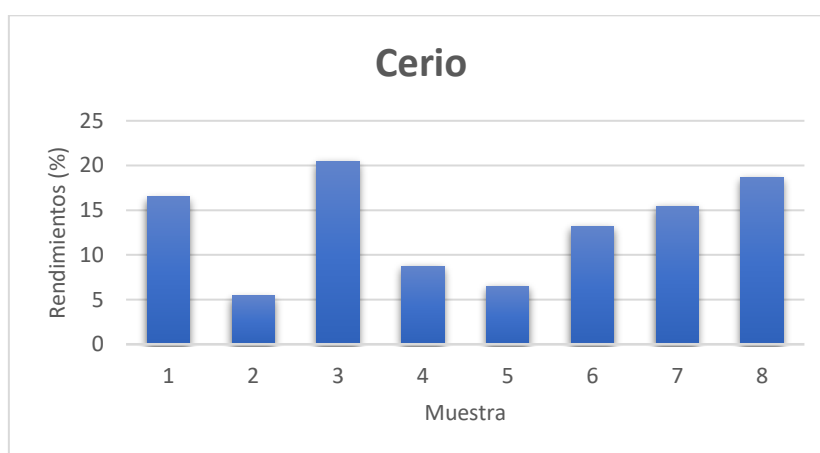


Figura 3.5. Rendimiento de precipitación de Cerio

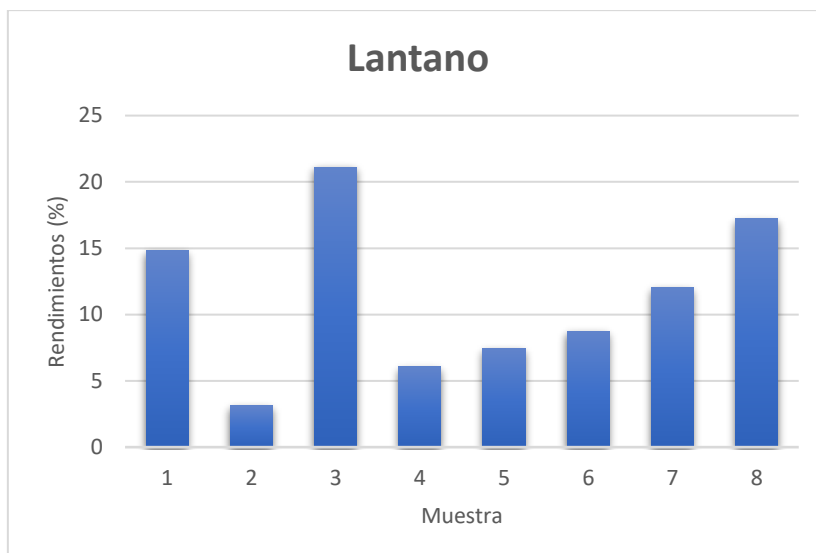


Figura 3.6. Rendimiento de precipitación de Lantano

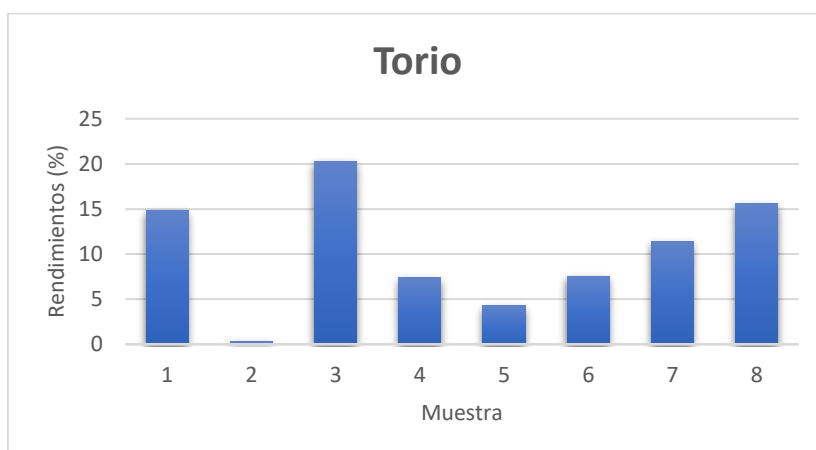


Figura 3.7. Rendimiento de precipitación de Torio

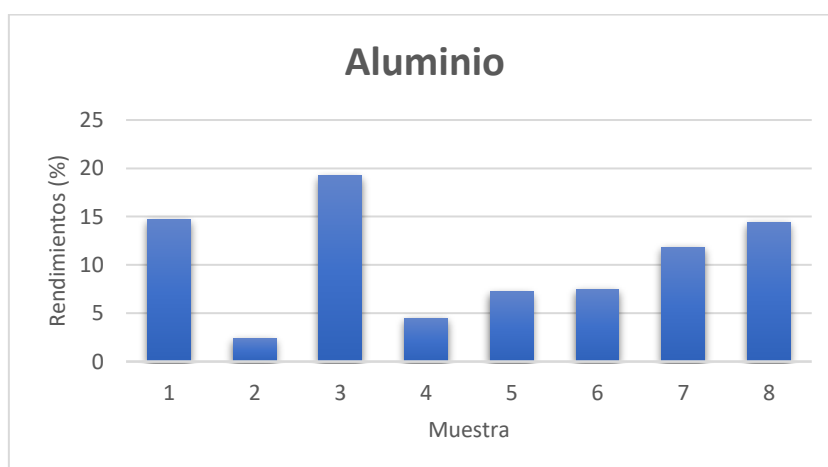


Figura 3.8. Rendimiento de precipitación de Aluminio

En la tabla y figuras anteriores se observan los rendimientos de recuperación de los elementos estudiados. Una mayor de temperatura aumenta el porcentaje de recuperación de todos los componentes. En cuanto a la recuperación con Na_2CO_3 , hay que destacar que al aumentar la cantidad de este compuesto disminuye la recuperación de todos los elementos. La mayor recuperación está ligeramente por encima del 20% y se consigue con 20 g de Na_2CO_3 a 70 °C.

Para terminar este punto, los resultados obtenidos en la recuperación de tierras raras se van a comparar con el estudio en el que se ha centrado el método utilizado en este trabajo [26].

En la tabla 3.9 se muestran los resultados obtenidos en dicho estudio. Se aprecia un alto porcentaje de recuperación de tierras raras en comparación a los resultados obtenidos con RM, sin embargo, en cuanto al aluminio, empeora la recuperación respecto a los resultados de este trabajo, esto puede ser debido a que el RM contiene una gran cantidad de aluminio, al ser un residuo de la industria de ese metal, y tiene menor porcentaje en su composición de tierras raras.

Concentración (g/L)		pH	Temperatura (°C)	Recuperación precipitación (%)			
Na_2CO_3	Na_2SO_4			Ce	La	Pr	Al
20	-	3,55	25	88,5	83,0	85,0	34,0
30	-	3,90	25	98,0	95,0	94,8	87,0
30	-	0,70	25	66,0	70,1	67,3	10,5
30	-	0,90	85	93,7	85,1	90,7	4,0
40	-	1,05	85	95,5	92,5	92,1	6,0
-	40	1,10	85	91,0	90,5	90,9	1,5
40	-	3,35	85	97,0	94,0	93,5	8,0
-	40	2,80	85	95,0	92,0	92,0	2,4

Tabla 3.9. Comparación del rendimiento de precipitación de tierras raras

3.3 Resultados de la caracterización de las probetas

En este apartado se va a plasmar los resultados obtenidos en todo el proceso de fabricación de cada probeta y su respectiva caracterización.

3.3.1 Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Este apartado recoge los resultados del ensayo DSC que se le ha practicado al RM, el cual indica la energía necesaria para evaporar el agua presente en el mismo en función de la temperatura.

Este valor está relacionado con el contenido en agua (Leiva et al., 2006) [24], el RM originalmente está seco y no se observa ningún tipo de agua, tras el ensayo de lixiviación se observan distintos tipos de picos, el primero, en torno a 60°C es humedad, y en torno a 120 y 150° aparecen otros dos más, estos son debidos a que durante la etapa de lixiviación con ácido sulfúrico, este ha reaccionado con el Ca presente en el RM, formándose yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), el cual se descompone endotérmicamente en dos fases (escribe ahora las dos reacciones del yeso). Tras el secado a 105° se observa como la humedad desaparecido y solo quedan los picos de descomposición del yeso.

En la figura 3.9 las curvas DSC del RM, que indican la energía absorbida por el residuo en función de la temperatura.

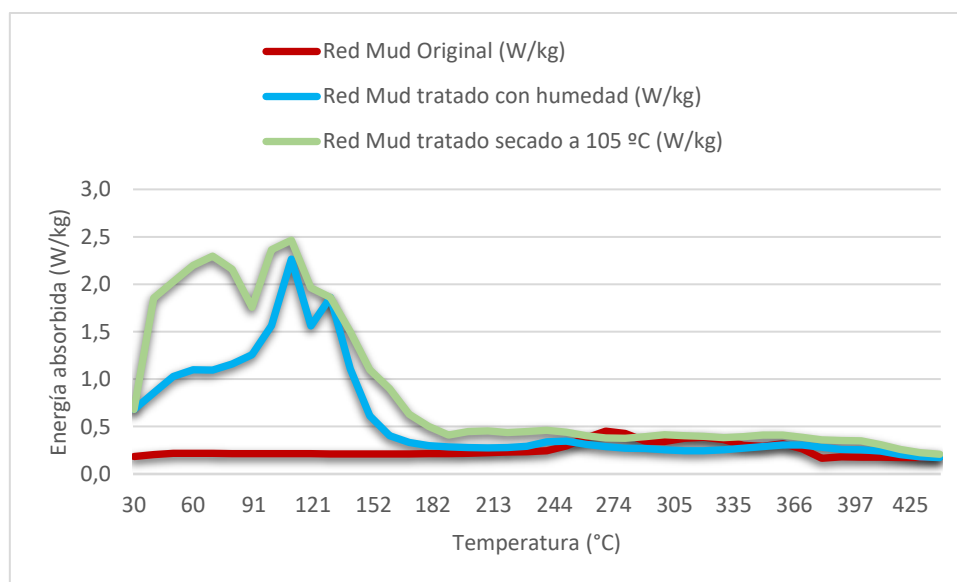


Figura 3.9. Energía absorbida por el RM en función de la temperatura

3.3.2 Composiciones

Para el estudio de la influencia del RM como adición de material cerámico, se han fabricado un blanco de arcilla y distintas composiciones (tabla 3.10) en las que dicha arcilla ha sido sustituida por diferentes dosificaciones del RM. También se ha variado el estado del RM, se ha utilizado este residuo sin tratar y tratado con H_2SO_4 2 M con una relación líquido/sólido de 5 y un tiempo de contacto de 24 horas. Con el RM tratado se realizó dos tratamientos diferentes en cuestión de tiempo de secado de este, por un lado, se fabricaron las probetas directamente sin secar el RM tratado, lo cual ahorra agua en la elaboración de estas, y por otro lado dejando secar completamente el RM tratado antes de fabricar las probetas.

Las distintas composiciones también han sido sometidas a dos programas de cocción similares, pero con distintas temperaturas máximas (900 y 1100 °C), a fin de estudiar también la influencia de este parámetro en las propiedades del material.

Nombre	% Arcilla	% Red Mud	Relación Agua/Sólido
Arcilla	100	0	0,12
RM-0-50	50	50	0,40
RM-0-80	20	80	0,45
RM-T-50	50	50	0,30
RM-T-80	20	80	0,35
RM-TH-50	50	50	0,03
RM-TH-80	20	80	No necesita agua

Tabla 3.10. Composiciones de las probetas elaboradas

*Nota: RM-0 muestra sin ningún tipo de lixiviación previa, RM-T muestra con RM secado totalmente, RM-TH muestra con RM húmedo.

La tabla nos muestra la cantidad de agua que hay que añadir para fabricar las probetas. Al aumentar la cantidad de RM sin tratar, la relación agua/sólido también aumenta. En el RM tratado se observa la diferencia de tiempo de secado que existe, porque el húmedo no necesita prácticamente nada de agua.

3.3.3 Dimensiones

Las probetas experimentan una deformación durante el proceso de fabricación. Esto es debido a un proceso de encogimiento (shrinkage), en la tabla 3.11 se muestra el grado de encogimiento que ha sufrido cada tipo de probeta, el cual se puede observar en la figura 3.10, de derecha a izquierda por columnas, Arcilla-900 °C, RM-50-900 °C, RM-80-900 °C, Arcilla-1100 °C, RM-50-1100 °C y RM-80-1100 °C.

Nombre	% Arcilla
Arcilla-900	1,01
Arcilla-1100	1,03
RM-0-50-900	1,02
RM-0-50-1100	1,23
RM-T-50-900	1,02
RM-T-50-1100	1,18
RM-0-80-900	1,01
RM-0-80-1100	1,50
RM-T-80-900	1,09
RM-T-80-1100	1,24

Tabla 3.11. Grado de encogimiento de las probetas

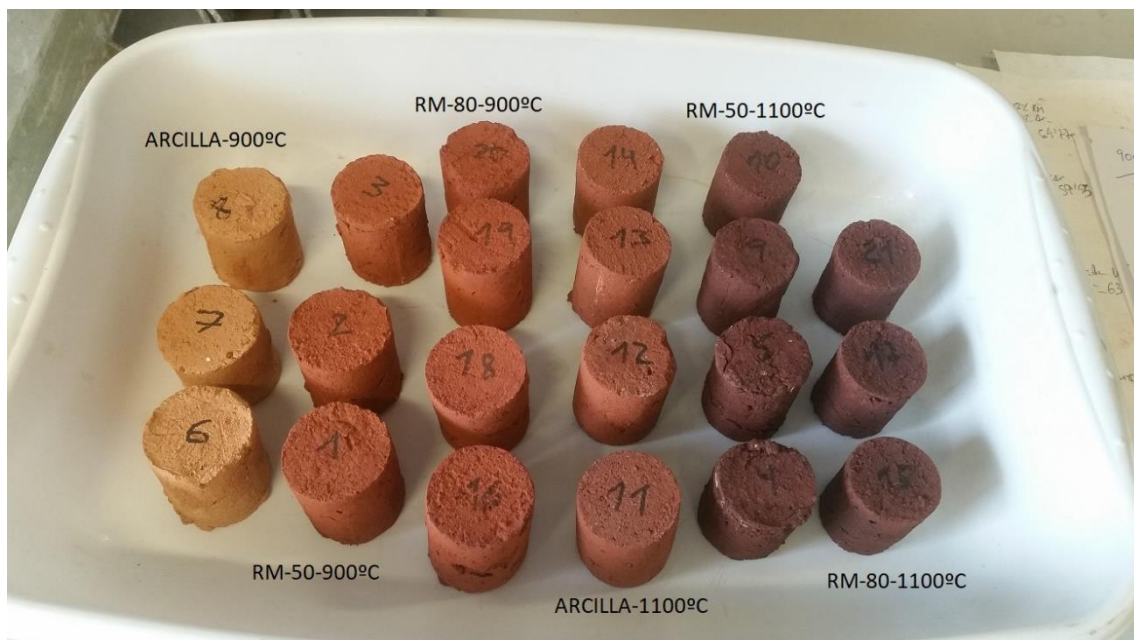


Figura 3.10. Probetas clasificadas por composición

3.3.4 Densidad

En este apartado se va a analizar la tendencia de variación de la densidad dependiendo de la temperatura de cocción y el tipo y cantidad de RM que contiene la muestra.

En la figura 3.11 se encuentran recogidos los resultados obtenidos para las distintas composiciones y temperaturas ensayadas.

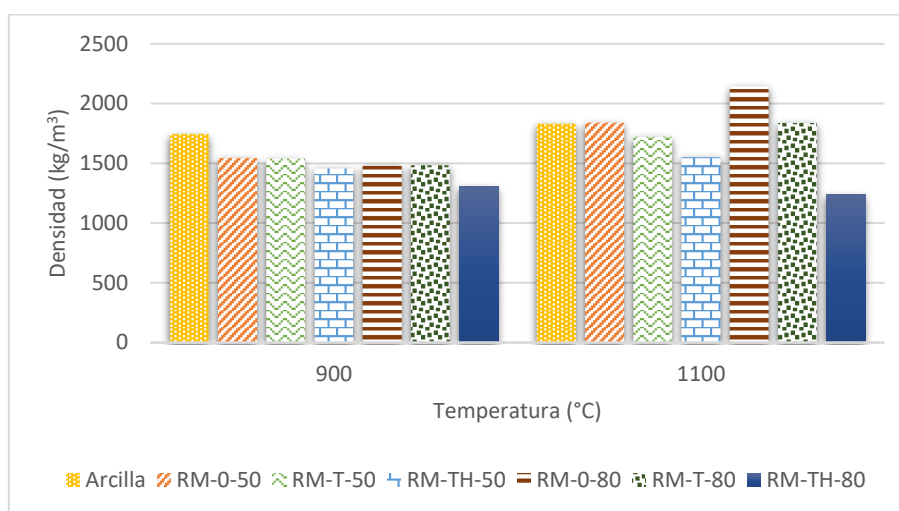


Figura 3.11. Densidad de las probetas según su temperatura y composición

- Influencia de la temperatura de cocción

Al aumentar la temperatura de cocción de las muestras, se observa una tendencia creciente en términos de densidad. Esto se debe a que las fases cristalinas se funden y mezclan con el cuerpo de la arcilla, disminuyendo la porosidad de las muestras y formándose una muestra más compacta y densa (Vorrada L. et al, 2009) [27]. Como se puede observar en el anterior apartado, las probetas sufren un encogimiento al llevarlas a 1100 °C de cocción, esto proporciona una densidad mayor, puesto que la misma masa ocupa un menor volumen.

- Influencia de la composición

Al aumentar la cantidad de RM añadido a las muestras cocidas a 900 °C la densidad disminuye ligeramente, pero si se observan las que están cocidas a 1100 °C se puede apreciar como aumenta significativamente la densidad cuando aumenta la cantidad de RM en la muestra, este aspecto también es observable en el apartado anterior en el que se ve que las muestras con mayor cantidad de RM originan un mayor encogimiento.

Para terminar este punto, los resultados obtenidos de la densidad se van a comparar con otros materiales de construcción diferentes, en concreto, con materiales cerámicos compuesto por subproductos procedentes de la producción de energía eléctrica en centrales térmicas [28].

La comparación se va a centrar en el material cerámico creado a partir de dos tipos de subproductos diferentes, arcilla con subproductos de una central térmica (cenizas) y arcilla con subproductos de la combustión de orujillo.

La densidad de la arcilla con subproductos de una central térmica (cenizas). Este compuesto con la arcilla disminuye muy ligeramente la densidad de la probeta al aumentar el porcentaje de composición de cenizas, en cuanto a la temperatura, la densidad aumenta ligeramente al aumentar la temperatura de cocción. Las muestras poseen mayor densidad que las producidas con RM a 900 °, sin embargo, cuando la temperatura de cocción es de 1100 °C las probetas de RM tienen una mayor densidad gracias a su mayor grado de encogimiento.

La densidad de la arcilla con subproductos de la combustión de orujillo. Este compuesto empeora mucho la densidad de la arcilla 100%, salvo en el caso externo en el que la probeta esté compuesta 100% por orujillo en el que los valores de la densidad llegan a ser similares a la arcilla pura. En comparación con el RM se obtienen similares resultados que en la comparación anterior de las cenizas.

3.3.5 Absorción de agua

El ensayo de absorción de agua que se les realizó a las muestras permite obtener información, de manera indirecta, sobre la evolución de la porosidad y la densidad de estas.

En la figura 3.12 se representan los resultados obtenidos en el ensayo de absorción de agua (porosidad).

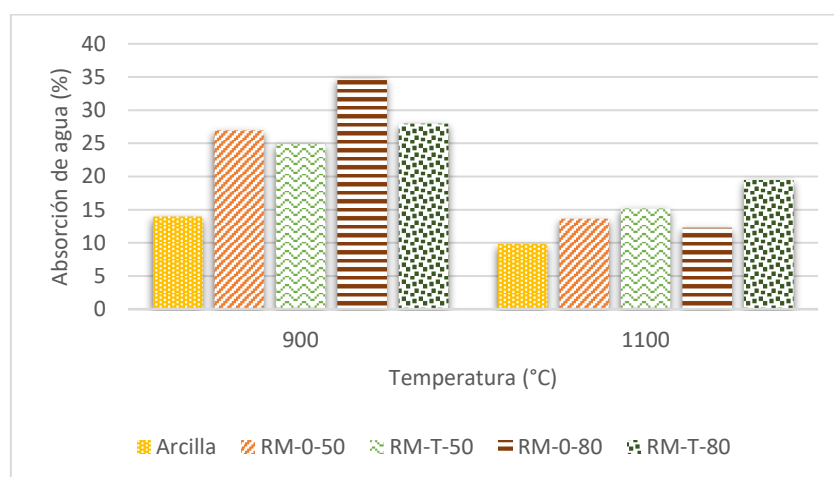


Figura 3.12. Porosidad de las probetas según su temperatura y composición

- Influencia de la temperatura de cocción

Como se puede observar en la gráfica, conforme aumenta la temperatura de cocción disminuye la cantidad de agua absorbida, y esto es debido a que disminuye el número de poros del material, como muestra el aumento de la densidad (figura 3.34) y el grado de vitrificación presente en la muestra por lo que es capaz de absorber menos agua al ser más compacta (Vorrada L. et al, 2009) [29].

- Influencia de la composición

Por otro lado, en cuanto a composición en la gráfica, al aumentar el porcentaje de RM de la muestra también aumenta la cantidad de agua absorbida. Al comparar con la arcilla se puede apreciar que esta tiene un menor número de poros que el RM, por lo que se deduce que lo anterior. Sin embargo, las muestras cocidas a 1100 °C tienen una absorción de agua similar, excepto la muestra de 80% de RM tratado que al estar tratada su cantidad de agua es algo superior a las demás y esta agua influye en el proceso de cocción aumentando el número de poros.

3.3.6 Resistencia a compresión

A continuación, se procede a estudiar los valores obtenidos para el ensayo de resistencia a compresión realizado sobre las distintas composiciones y temperatura, parámetro importante de cualquier pieza para construcción. Debido a que la cerámica es un material frágil, presenta baja resistencia a la flexión, a la torsión y al impacto, sin embargo, su resistencia a compresión suele ser muy elevada.

En la normativa vigente, no se recoge ningún requisito en cuanto a resistencia a compresión mínima para ladrillos. Por ello, se utilizará como referencia un valor límite recogido en el RL-88 Pliego general de condiciones para la recepción de ladrillos cerámicos en las obras de construcción (**ORDEN de 27 de julio de 1988, B.O.E. 3 de agosto**) [30] en la actualidad sin vigencia, en el que se establece una resistencia mínima a compresión para ladrillos macizos y perforados de 100 kp/cm², aproximadamente 10 MPa.

Los resultados de los ensayos se muestran en la figura 3.13.

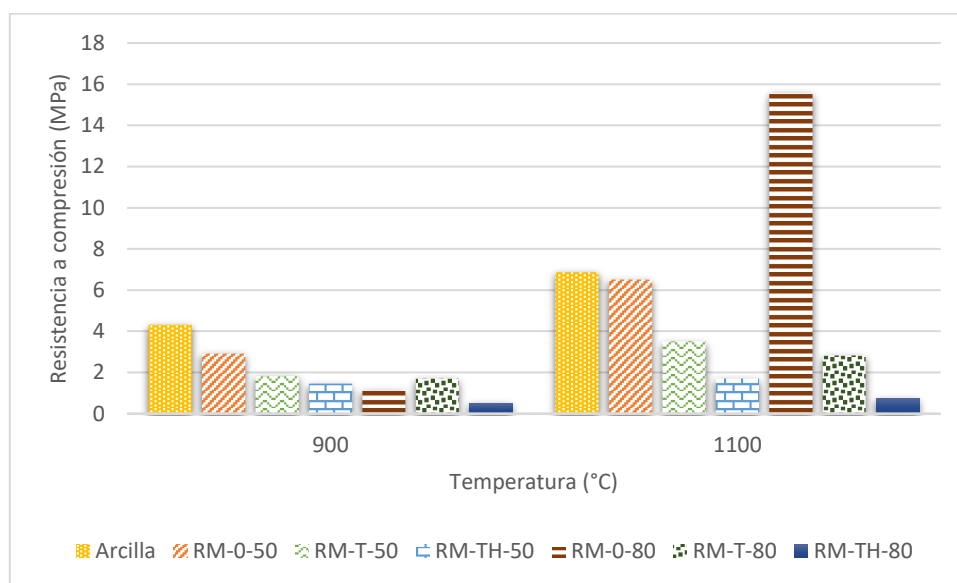


Figura 3.13. Resistencia a compresión según su temperatura y composición

- Influencia de la temperatura de cocción

Al aumentar la temperatura de cocción de las probetas, aumenta la resistencia a compresión para todas las composiciones. Esto se debe al mismo motivo que se ha explicado anteriormente en el apartado 3.2.4. Densidad.

- Influencia de la composición

Al aumentar el porcentaje de RM en la muestra, la resistencia a compresión disminuye para 900 °C. Sin embargo, no sucede lo mismo para las probetas cocidas a 1100 °C, las muestras con RM no tratado sufren un aumento significativo en su resistencia a compresión cuanto más cantidad de RM contienen, llegando a los 15 MPa para las muestras con 80% del residuo, siendo la única muestra que es capaz de superar el valor de la probeta de arcilla.

Por otro lado, las muestras con RM tratado a 1100 °C tienen una menor resistencia a compresión debido a que en el proceso de tratamiento con H_2SO_4 se le extrae mediante la lixiviación explicada en apartados anteriores una gran cantidad de componentes al residuo, como aluminio, titanio, cerio, lantano, torio, los cuales proporcionaban fases cristalinas con mayor vitrificación, por lo tanto, se fundían y mezclaban mejor con la arcilla, y se formaban materiales menos porosos, más densos y compactos.

Para terminar este punto, como ya se hizo en el apartado 3.2.4 Densidad, los resultados obtenidos de la resistencia a compresión se van a comparar con otros materiales de construcción diferentes, en concreto, con materiales cerámicos compuesto por subproductos procedentes de la producción de energía eléctrica en centrales térmicas [28].

La resistencia a compresión de la arcilla con subproductos de una central térmica (cenizas). Este compuesto con la arcilla mantiene bastante bien la resistencia a compresión de la muestra hasta incluso tener una mayor resistencia a compresión cuando se utilizan elevados porcentajes de este subproducto. Las muestras son mucho mejores que las producidas con RM en cuanto a resistencia a compresión se refiere.

La resistencia a compresión de la arcilla con subproductos de la combustión de orujillo. Este compuesto empeora mucho la resistencia a compresión de la arcilla 100% obteniéndose incluso peores resultados que cuando se mezcla arcilla y RM.

3.3.7 Ensayo de lixiviación

El ensayo de lixiviación que se ha empleado es el NEN 7345, es un ensayo holandés específico para los materiales de construcción con residuos, en él se analizan contenidos de ciertas sustancias y se comparan con los límites impuestos en el Soil Quality Decree.

En la tabla 3.12 se representan los resultados de las concentraciones de los elementos lixiviados para cada tipo de probeta con RM sin tratar y en la tabla 3.13 las probetas con RM tratado.

Elementos	Límites (mg/m ²)	Arcilla- 900 (mg/m ²)	Arcilla- 1100 (mg/m ²)	Red Mud-0- 50-900 (mg/m ²)	Red Mud-0- 50-1100 (mg/m ²)	Red Mud-0- 80-900 (mg/m ²)	Red Mud-0- 80-1100 (mg/m ²)
Arsénico	260	0,73	2,83	4,49	4,54	13,59	1,43
Bario	1500	0,19	0,42	<0,07	<0,15	<0,07	<0,07
Cadmio	3,8	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Cobalto	60	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Cromo	120	<0,15	<0,15	13,08	0,18	78,03	0,32
Cobre	98	1,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Mercurio	1,4	1,46	<1,46	<1,46	<1,46	<1,46	<1,46
Molibdeno	144	0,07	0,07	1,15	0,57	2,51	0,70
Níquel	81	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Plomo	400	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37
Selenio	4,8	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37
Estaño	50	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Vanadio	320	5,29	0,76	190,70	34,35	337,85	51,19
Cinc	800	1,68	0,38	0,22	0,25	0,44	0,57
Antimonio	8,7	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	0,77	<0,37
Torio		<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37

Tabla 3.12. Resultados ensayos NEN para probetas no tratadas

Elementos	Límites (mg/m ²)	Red Mud-T- 50-900 (mg/m ²)	Red Mud-T- 50-1100 (mg/m ²)	Red Mud-T- 80-900 (mg/m ²)	Red Mud-T- 80-1100 (mg/m ²)
Arsénico	260	1,56	10,96	2,41	2,26
Bario	1500	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Cadmio	3,8	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Cobalto	60	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Cromo	120	<0,15	<0,15	0,42	<0,15
Cobre	98	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Mercurio	1,4	<1,46	<1,46	<1,47	<1,46
Molibdeno	144	1,21	0,32	2,62	0,70
Níquel	81	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Plomo	400	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37
Selenio	4,8	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37
Estaño	50	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Vanadio	320	119,46	6,71	235,48	36,59
Cinc	800	0,60	0,44	0,58	0,37
Antimonio	8,7	<0,37	<0,37	<0,37	<0,37
Torio		<0,37	<0,37	<0,37	<0,37

Tabla 3.13. Resultados ensayos NEN para probetas tratadas

Como se puede apreciar en las tablas, solo la muestra con un 80% de RM sin tratar a 900°C no cumple los límites del soil quality decree holandés. Todas las probetas tratadas la cumplen sobradamente.

3.3.8 Ensayo de radioactividad

En España no existe una legislación que establezca claramente los ensayos y requisitos que deben cumplir los productos estudiados en este proyecto para poder ser empleados como materiales de construcción, únicamente la Unión Europea, en el informe **“Radiation Protection 112” [31]** describe las concentraciones normales y máximas de ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K en distintos materiales de construcción utilizados en países de la Unión, entre ellos, los de la arcilla y residuos de horno, donde se va a catalogar el RM.

En la tabla 3.14 se pueden observar los valores máximos y típicos de actividad para ladrillos de arcilla y residuos de horno recogidos en el informe mencionado anteriormente, los cuales se tomarán como referencia en el presente estudio.

Elementos	Actividad máxima ladrillos de arcilla (Bq/kg)	Actividad típica ladrillos de arcilla (Bq/kg)	Actividad máxima ladrillos de residuo de horno (Bq/kg)	Actividad típica ladrillos de residuo de horno (Bq/kg)
^{226}Ra	200	50	270	2100
^{232}Th	200	50	70	340
^{40}K	2000	670	240	1000

Tabla 3.14. Valores de actividad máxima y típica recogidos en el informe

En la tabla 3.15 se presentan los valores obtenidos para las composiciones estudiadas.

Elementos	Arcilla-1100	RM-0-50-1100	RM-0-80-900	RM-0-80-1100	RM-T-80-1100
^{226}Ra	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
^{232}Th	45,6	128	139,8	147,6	104,4
^{40}K	1041	509	191	213,6	213

Tabla 3.15. Valores de actividad de las distintas composiciones

Si se comparan ambas tablas, se ve como los valores de las concentraciones de los elementos radiactivos están muy por debajo de los establecidos como máximo. Destaca la concentración de ^{226}Ra que es la misma en todas las composiciones, la de la arcilla, dado que el RM no posee Radio en su composición. El ^{232}Th aumenta en comparación con la arcilla como es normal, al contener el residuo cantidades de este elemento, y se observa como el RM tratado disminuye su actividad de ^{232}Th . Para el caso del ^{40}K se puede ver en la tabla que la arcilla contiene mayor

cantidad de K que el RM, por eso la actividad disminuye cuanto más residuo tiene la composición de la muestra.

A partir de estas concentraciones, se calcula el “Índice de Actividad” (I), según la siguiente ecuación:

$$I = \frac{C_{Ra-226}}{300} + \frac{C_{Th-232}}{200} + \frac{C_{K-40}}{3000} \quad (\text{Ecuación 3.28})$$

Donde C_{Ra-226} , C_{Th-232} y C_{K-40} son las concentraciones de Radio, Torio y Potasio en el material de construcción en Bq/kg. Según se recomienda en el informe “Radiation Protection 112” el índice de actividad deberá ser inferior a 1 en cualquier caso. En la tabla 3.16 se muestran los índices de actividad para las muestras estudiadas.

	Arcilla-1100	RM-0-50-1100	RM-0-80-900	RM-0-80-1100	RM-T-80-1100
I	0,59	0,82	0,78	0,82	0,61

Tabla 3.16. Índice de actividad para cada composición

Como recomienda el informe, todos los índices de actividad calculados son inferiores a 1.

3.3.9 Coloración

La coloración es una característica física importante para tener en cuenta. Es conveniente que tengan una coloración uniforme y a ser posible similar a los ladrillos convencionales, de tal forma que estéticamente no provoquen el rechazo de los compradores. En la figura 3.14 se puede apreciar cómo va variando el color de las probetas conforme va aumentando la cantidad de RM añadido y la temperatura de cocción. La tonalidad de la serie es rojiza y al ir incrementando el porcentaje del residuo y la temperatura de cocción, el tono rojizo se hace más intenso.



Figura 3.14. Probetas cocidas con diferente composición

De izquierda a derecha en la figura 3.28, Arcilla-900 °C, RM-50-900 °C, RM-80-900 °C, Arcilla-1100 °C, RM-50-1100 °C y RM-80-1100 °C.

4. CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones de los ensayos de lixiviación

Los ensayos de lixiviación se dividieron en dos fases, la primera de ellas se utilizó para saber que reactivo presentaba mejor rendimiento de extracción de los elementos a estudiar, mientras que la segunda se ha centrado en optimizar el rendimiento variando las condiciones de operación, como el tiempo de contacto de los ensayos y la relación líquido/sólido utilizada.

En los resultados de la primera fase se obtiene que el reactivo con mejor rendimiento de extracción es el H_2SO_4 2 M.

Una vez analizados los resultados de la primera fase y elegido el H_2SO_4 2 M como el reactivo con mejor rendimiento de extracción se estudian los resultados de la segunda fase, de estos se obtiene como condiciones óptimas de operación 24 horas de contacto en los ensayos y la relación líquido/sólido igual a 5.

Por último, en cuanto a lixiviación se refiere, se ha realizado ensayos para recuperar las tierras raras del lixiviado obtenido para conseguir el RM tratado para la fabricación de las probetas. De este estudio se han obtenido porcentajes de recuperación muy por debajo del que se consigue en el estudio que se ha tomado como guía para la realización de esta recuperación de tierras raras.

4.2 Conclusiones de la caracterización de probetas

La primera característica de las probetas estudiada es el grado de encogimiento, éste aumenta al aumentar la temperatura de cocción de las probetas y aumenta conforme aumenta el porcentaje de RM en la muestra.

La densidad viene ligada a la anterior característica, ya que al disminuir el volumen de la probeta sin variar el peso aumenta la densidad al aumentar la temperatura de cocción y aumenta al aumentar el porcentaje de RM en la probeta.

La absorción de agua (porosidad) disminuye conforme aumenta la temperatura de cocción, disminuyen los poros del material, por otro lado, en cuanto a composición, al aumentar el porcentaje de RM aumenta la cantidad de agua absorbida.

La resistencia a compresión aumenta significativamente al aumentar la temperatura de cocción. En cuanto a la composición, al aumentar el porcentaje de RM en la muestra, la resistencia a compresión disminuye para 900 °C. Sin embargo, no sucede lo mismo para las probetas cocidas a 1100 °C, las muestras con RM no tratado sufren un aumento significativo en su resistencia a compresión cuanto más cantidad de RM contienen, llegando a los 15 MPa para las muestras con 80% del residuo, siendo la única muestra que es capaz de superar el valor de la probeta de arcilla.

El ensayo de radioactividad revela que el índice de radioactividad de todas las composiciones ensayadas es superior a la de la arcilla, pero está por debajo del valor máximo de 1, que se recomienda en el informe "Radiation Protection".

5. ANEXO

5.1 Estadísticas de las ecuaciones de correlación de componentes lixiviados

Arsénico

ANOVA para modelo lineal, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.1) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.2) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.3).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	0,1280	2	0,0640		
A-L/S	0,0000	1	0,0000		
B-Tiempo	0,1280	1	0,1280		
Residual	0,0000	9	0,0000		
Cor Total	0,1280	11			

Tabla 5.1. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Arsénico

Desviación estándar	0,0000	R ²	1,0000
Media	0,1774	Ajuste de R ²	1,0000
Coefficiente de variación (%)	0,0000	Previsión de R ²	1,0000

Tabla 5.2. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Arsénico

Factor	Coefficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	0,3912	1				
A-L/S	0,0000	1				1,0000
B-Tiempo	0,3599	1				1,0000

Tabla 5.3. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Arsénico

Cromo

ANOVA para modelo 2FI, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.4) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.5) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.6).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	0,5902	3	0,1967	48,07	<0,0001
A-L/S	0,0773	1	0,0773	18,90	0,0025
B-Tiempo	0,4078	1	0,4078	99,63	<0,0001
AB	0,0372	1	0,0372	9,08	0,0167
Residual	0,0327	8	0,0041		
Cor Total	0,6230	11			

Tabla 5.4. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Cromo

Desviación estándar	0,0640	R ²	0,9474
Media	0,3334	Ajuste de R ²	0,9277
Coeficiente de variación (%)	19,19	Previsión de R ²	0,3435

Tabla 5.5. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Cromo

Factor	Coeficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	0,7094	1	0,0437	0,6086	0,8102	
A-L/S	0,0795	1	0,0183	0,0373	0,1217	5,29
B-Tiempo	0,6610	1	0,0662	0,5083	0,8137	1,06
AB	0,0836	1	0,0277	0,0196	0,1475	5,35

Tabla 5.6. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Cromo

Cobre

ANOVA para modelo 2FI, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.7) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.8) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.9).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	5372,01	3	1790,67	68,82	<0,0001
A-L/S	2359,24	1	2359,24	90,67	<0,0001
B-Tiempo	977,7	1	977,70	37,58	0,0003
AB	718,20	1	718,20	27,60	0,0008
Residual	208,15	8	26,02		
Cor Total	5580,17	11			

Tabla 5.7. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Cobre

Desviación estándar	5,10	R ²	0,9627
Media	38,23	Ajuste de R ²	0,9487
Coeficiente de variación (%)	13,34	Previsión de R ²	0,8615

Tabla 5.8. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Cobre

Factor	Coeficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	53,54	1	3,48	45,50	61,57	
A-L/S	13,89	1	1,46	10,53	17,26	5,29
B-Tiempo	32,37	1	5,28	20,19	44,54	1,06
AB	11,62	1	2,21	6,52	16,72	5,35

Tabla 5.9. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Cobre

Manganeso

ANOVA para modelo lineal, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.10) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.11) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.12).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	50,39	2	25,19	25,09	0,0002
A-L/S	33,80	1	33,80	33,66	0,0003
B-Tiempo	16,58	1	16,58	16,51	0,0028
Residual	9,04	9	1,00		
Cor Total	59,43	11			

Tabla 5.10. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Manganeso

Desviación estándar	1,00	R ²	0,8479
Media	9,03	Ajuste de R ²	0,8141
Coeficiente de variación (%)	11,09	Previsión de R ²	0,7233

Tabla 5.11. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Manganeso

Factor	Coeficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	11,06	1	0,6689	9,55	12,58	
A-L/S	0,7232	1	0,1246	0,4412	1,01	1,0000
B-Tiempo	4,10	1	1,01	1,82	6,38	1,0000

Tabla 5.12. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Manganeso

Molibdeno

ANOVA para modelo cuadrático, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.13) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.14) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.15).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	185,08	5	37,02	24,49	0,0006
A-L/S	44,15	1	44,15	23,21	0,0017
B-Tiempo	0,0165	1	0,0165	0,0109	0,9201
AB	4,45	1	4,45	2,94	0,1370
A ²	17,86	1	17,86	11,82	0,0138
B ²	1,70	1	1,70	1,13	0,3295
Residual	9,07	6	1,15		
Cor Total	194,15	11			

Tabla 5.13. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Molibdeno

Desviación estándar	1,23	R ²	0,9533
Media	11,78	Ajuste de R ²	0,9143
Coefficiente de variación (%)	10,44	Previsión de R ²	0,6519

Tabla 5.14. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Molibdeno

Factor	Coefficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	16,77	1	1,80	12,36	21,17	
A-L/S	3,55	1	0,6574	1,94	5,16	18,48
B-Tiempo	0,7858	1	7,51	-17,60	19,17	36,88
AB	0,9144	1	0,5330	-0,3897	2,22	5,35
A ²	-0,5461	1	0,1588	-0,9347	-0,1574	14,19
B ²	-7,12	1	6,71	-23,53	9,29	36,82

Tabla 5.15. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Molibdeno

Plomo

ANOVA para modelo 2FI, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.16) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.17) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.18).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	75,65	3	25,22	443,44	<0,0001
A-L/S	2,39	1	2,39	42,00	0,0002
B-Tiempo	74,11	1	74,11	1303,16	<0,0001
AB	1,57	1	1,57	27,69	0,0008
Residual	0,4550	8	0,0569		
Cor Total	76,11	11			

Tabla 5.16. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Plomo

Desviación estándar	0,2385	R ²	0,9940
Media	4,44	Ajuste de R ²	0,9918
Coefficiente de variación (%)	5,37	Previsión de R ²	0,9268

Tabla 5.17. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Plomo

Factor	Coefficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	9,81	1	0,1629	9,43	10,18	
A-L/S	-0,4421	1	0,0682	-0,5994	-0,2848	5,29
B-Tiempo	8,91	1	0,2469	8,34	9,48	1,06
AB	-0,5439	1	0,1034	-0,7823	-0,3056	5,35

Tabla 5.18. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Plomo

Titanio

ANOVA para modelo cuadrático, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.19) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.20) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.21).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	129,93	5	25,99	22,57	0,0008
A-L/S	0,1268	1	0,1268	0,1101	0,7513
B-Tiempo	3,09	1	3,09	2,68	0,1525
AB	8,05	1	8,05	6,99	0,0383
A ²	0,2804	1	0,2804	0,2435	0,6392
B ²	12,91	1	12,91	11,21	0,0155
Residual	6,91	6	1,15		
Cor Total	136,83	11			

Tabla 5.19. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Titanio

Desviación estándar	1,07	R ²	0,9495
Media	6,42	Ajuste de R ²	0,9075
Coefficiente de variación (%)	16,72	Previsión de R ²	0,7849

Tabla 5.20. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Titanio

Factor	Coefficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	8,66	1	1,57	4,81	12,50	
A-L/S	-0,1904	1	0,5737	-1,59	1,21	18,48
B-Tiempo	-10,74	1	6,56	-26,78	5,30	36,88
AB	-1,23	1	0,4651	-2,37	-0,0918	5,35
A ²	-0,0684	1	0,1386	-0,4076	0,2708	14,19
B ²	-19,60	1	5,85	-33,92	-5,28	36,82

Tabla 5.21. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Titanio

Vanadio

ANOVA para modelo cuadrático, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.22) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.23) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.24).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	182,12	5	36,43	158,72	<0,0001
A-L/S	23,13	1	23,13	100,79	<0,0001
B-Tiempo	0,0513	1	0,0513	0,2234	0,6531
AB	23,98	1	23,98	104,47	<0,0001
A ²	0,6902	1	0,6902	3,01	0,1336
B ²	2,84	1	2,84	12,39	0,0125
Residual	1,38	6	0,2295		
Cor Total	183,53	11			

Tabla 5.22. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Vanadio

Desviación estándar	0,4791	R ²	0,9925
Media	5,61	Ajuste de R ²	0,9862
Coefficiente de variación (%)	8,53	Previsión de R ²	0,9259

Tabla 5.23. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Vanadio

Factor	Coefficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	8,67	1	0,7018	6,95	10,39	
A-L/S	2,57	1	0,2561	1,94	3,20	18,48
B-Tiempo	-1,38	1	2,93	-8,55	5,78	36,88
AB	2,12	1	0,2077	1,61	2,63	5,35
A ²	-0,1073	1	0,0619	-0,2588	0,0441	14,19
B ²	-9,20	1	2,61	-15,59	-2,80	36,82

Tabla 5.24. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Vanadio

Zinc

ANOVA para modelo lineal, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.25) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.26) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.27).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	97,46	2	48,73	29,81	0,0001
A-L/S	13,09	1	13,09	8,01	0,0197
B-Tiempo	84,38	1	84,38	51,62	<0,0001
Residual	14,71	9	1,63		
Cor Total	112,18	11			

Tabla 5.25. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Zinc

Desviación estándar	1,28	R ²	0,8688
Media	10,66	Ajuste de R ²	0,8397
Coeficiente de variación (%)	11,99	Previsión de R ²	0,7892

Tabla 5.26. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Zinc

Factor	Coeficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	15,90	1	0,8535	13,97	17,83	
A-L/S	0,4499	1	0,1590	0,0902	0,8097	1,0000
B-Tiempo	9,24	1	1,29	6,33	12,15	1,0000

Tabla 5.27. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Zinc

Cerio

ANOVA para modelo lineal, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.28) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.29) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.30).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	462,10	2	231,05	6,66	0,0168
A-L/S	175,55	1	175,55	5,06	0,0511
B-Tiempo	286,55	1	286,55	8,26	0,0184
Residual	312,29	9	34,70		
Cor Total	774,39	11			

Tabla 5.28. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Cerio

Desviación estándar	5,89	R ²	0,5967
Media	15,97	Ajuste de R ²	0,5071
Coeficiente de variación (%)	36,88	Previsión de R ²	0,2396

Tabla 5.29. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Cerio

Factor	Coeficiente estimado	df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	25,17	1	3,93	16,27	34,06	
A-L/S	1,65	1	0,7327	-0,0094	3,31	1,0000
B-Tiempo	17,03	1	5,93	3,62	30,44	1,0000

Tabla 5.30. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Cerio

Lantano

ANOVA para modelo lineal, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.31) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.32) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.33).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	1910,02	2	955,01	53,02	<0,0001
A-L/S	589,17	1	589,17	32,71	0,0003
B-Tiempo	1320,85	1	1320,85	73,33	<0,0001
Residual	162,11	9	18,01		
Cor Total	2072,13	13			

Tabla 5.31. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Lantano

Desviación estándar	4,24	R ²	0,9218
Media	35,21	Ajuste de R ²	0,9044
Coeficiente de variación (%)	12,05	Previsión de R ²	0,8458

Tabla 5.32. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Lantano

Factor	Coeficiente estimado	Df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	55,24	1	2,83	48,83	61,65	
A-L/S	3,02	1	0,5279	1,82	4,21	1,0000
B-Tiempo	36,56	1	4,27	26,90	46,22	1,0000

Tabla 5.33. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Lantano

Torio

ANOVA para modelo lineal, análisis de la tabla de varianza (tabla 5.34) (suma parcial de cuadrados – Tipo III), ajustes de estadísticas (tabla 5.35) y coeficientes en términos de factores codificados (tabla 5.36).

Origen	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	1765,66	2	882,83	25,35	0,0002
A-L/S	805,01	1	805,01	23,12	0,0010
B-Tiempo	960,65	1	960,65	27,58	0,0005
Residual	313,44	9	34,83		
Cor Total	2079,10	11			

Tabla 5.34. Tabla de varianza del modelo matemático de la recuperación de Torio

Desviación estándar	5,90	R ²	0,8492
Media	42,96	Ajuste de R ²	0,8157
Coeficiente de variación (%)	13,74	Previsión de R ²	0,6734

Tabla 5.35. Ajustes de estadísticas del modelo matemático de la recuperación de Torio

Factor	Coeficiente estimado	Df	Error estándar	Intervalo de Confianza 95% menor	Intervalo de Confianza 95% mayor	Factor inflación de la varianza
Interceptado	59,51	1	3,94	50,60	68,42	
A-L/S	3,53	1	0,7340	1,87	5,19	1,0000
B-Tiempo	31,18	1	5,94	17,75	44,61	1,0000

Tabla 5.36. Coeficientes en términos de factores codificados del modelo matemático de la recuperación de Torio

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] <http://redmud.org/red-mud/>
- [2] <http://www.world-aluminium.org/statistics/>
- [3] https://en.wikipedia.org/wiki/Red_mud
- [4] Smith et al, 2014.
- [5] McNaught y Wilkinson, 2006.
- [6] Abbot et al, 2007.
- [7] García et al, 2015.
- [8] Abbot et al, 2007; Miller, 2010; Jenkin et al, 2016.
- [9] **Recovery of rare earths from spent FCC catalysts.** Unité des Procédés, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgium. Autores: B. Alexandre, N. Gérain, A. Van Lierde.
- [10] **Norma EN 12457-4, 2002.** Caracterización del comportamiento de los metales pesados.
- [11] **EULFD, 1999.** Directiva Europea de Rellenos Sanitarios.
- [12] **Norma EN 12457-1.** Determinación de un desecho como material de construcción.
- [13] **Vázquez, E. 2005.** Vázquez Malagón, Emma del Carmen. “Materiales cerámicos: propiedades, aplicaciones y elaboración”. Ed. UNAM. Año 2005. ISBN: 9789703224784.
- [14] **Besoain, E. 1985.** Besoain, Eduardo. “Mineralogía de arcillas de suelos”. San José, Costa Rica, 1985. ISBN: 92-9039-067-0.
- [15] **Cladera, A et al., 2008.** Clader, A., Etxeberria, M., Schiess, I., Pérez, A. “Tecnologías y materiales de construcción para el desarrollo”. Año 2008.
- [16] Liu et al, 2017.
- [17] Frost et al, 2000.
- [18] **Gaines & Vedder 1964.**
- [19] Leiva et al, 2016, Eliche-Quesada et al, 2016.

- [20] **Norma UNE-EN 12859.** Paneles de yeso. Definiciones, especificaciones y métodos de ensayo.
- [21] **Norma UNE-67027.** Ladrillos de arcilla cocida, determinación de la absorción de agua. Año 1984.
- [22] **Norma UNE-EN 772-1.** Métodos de ensayos de piezas para fábrica de albañilería. Determinación de la resistencia a compresión. Año 2002.
- [23] **Norma NEN 7345.** Test del tanque.
- [24] **Leiva et al, 2016.**
- [25] **Lingling X. et al. 2004.** Autores: Xu Lingling, Guo Wei, Wang Tao, Yang Nanru. "Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volumen ratio". Department of material, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, PR China. Construction and Building Materials 19 (2005) 243-247. Editado por Elsevier, disponible en www.sciencedirect.com. Recibido 5 de marzo 2002; Revisado 19 mayo 2004; Aceptado 19 mayo 2004, disponible en red desde 10 julio 2004.
- [26] **Recovery of rare earths from spent FCC catalysts.** Autores: B. Alexandre, N. Gérain y A. Van Lierde. Unité des Procédés, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgium.
- [27] **"Design Expert 11".**
- [28] **Desarrollo de materiales cerámicos compuestos por subproductos procedentes de la producción de energía eléctrica en centrales térmicas.** Proyecto fin de carrera en Sevilla año 2010. Autora: Laura Sánchez de Alcázar Cruz. Tutor: Carlos Leiva Fernández.
- [29] **(Vorrada L. et al, 2009).**
- [30] **(ORDEN de 27 de julio de 1988, B.O.E. 3 de agosto).** RL-88 Pliego general de condiciones para la recepción de ladrillos cerámicos en las obras de construcción. Disposición derogada.
- [31] **"Radiation Protection 112".** Informa de la Unión Europea.